

PHILIPS TECHNISCH TIJDSCHRIFT

JAARGANG 30, 1969, no. 4



Kristalgroei en chemische synthese onder hydrothermale condities

A. Rabenau en H. Rau

Onlangs is men er voor de eerste maal in geslaagd in een laboratorium „nuggets” te kweken — klompjes gedegen goud zoals zij in de vorige eeuw in Amerika en Australië werden gevonden en die aanleiding vormden voor de „goldrush”. Het kweken van deze goudklompjes gebeurde onder condities die vermoedelijk ook in de natuur voorkomen, en heeft ons een beter inzicht verschaft in de ontstaanswijze van goudafzettingen in de natuur. Het betreft hier een zijlijn van een onderzoek dat in het Philipslaboratorium te Aken is opgezet ter bestudering van kristalgroei en chemische synthese onder hydrothermale condities. Onder deze condities kunnen zeer uiteenlopende materialen die in de moderne vastestoffysica van belang zijn bereid worden.

Voor de zg. hydrothermale methode van kristalgroei en chemische synthese heeft de natuur als voorbeeld gediend. In de aarde zijn in aanwezigheid van

water van hoge temperatuur en druk op talrijke plaatsen lagen van mineralen ontstaan die onder normale condities niet in water oplossen.

In de geologie en mineralogie maakt men een onderscheid tussen hydrothermale en pneumatolytische condities; in het eerste geval bevindt men zich beneden de kritische temperatuur, in het tweede geval daarboven.

Prof. dr. A. Rabenau (adjunct-directeur) en dr. H. Rau, medewerkers van het laboratorium Aken van Philips Zentrallaboratorium GmbH. Prof. Rabenau is tevens bijzonder hoogleraar aan de Technische Hogeschool te Aken.

Afgezien van het feit dat gegevens over het kritische punt voor de bedoelde gevallen in het algemeen ontbreken, schijnt de oplosbaarheid in de buurt van dat punt geen discontinuïteit te vertonen. In het laboratorium spreekt men derhalve van hydrothermale condities indien in waterig milieu wordt gewerkt boven 100°C en atmosferische druk. In het verleden zijn het vooral mineralogen en geologen geweest die gepoogd hebben de hydrothermale ontstaanswijze van mineralen te reproduceren. Men bracht de vereiste materialen hier toe in een gesloten vat (autoclaaf), dat men tot de gewenste temperatuur kon verhitten en waarin de druk afhing van de vullingsgraad.

Tijdens de tweede wereldoorlog werd het probleem in hoge mate actueel door de behoefte aan oscillator-kristallen, vooral in Duitsland en in de Verenigde Staten: hiervoor heeft men monokristallen van kwarts nodig (lagetemperatuurmodificatie), die men kunstmatig moest bereiden. Sindsdien wordt er steeds meer werk aan het hydrothermaal kweken van kristallen gedaan, en het aantal mineralen dat men op deze wijze heeft kunnen maken bedraagt reeds meer dan honderd. De methode behoort nu ook niet meer uitsluitend tot het domein van de mineralogen en geologen, maar heeft ingang gevonden in de vastestoffysica. De merites van de hydrothermale methode maken dit alleszins begrijpelijk: men kan er in het laboratorium kristallen mee kweken van een zuiverheid en perfectie als men in de natuur zelden zal aantreffen; door substitutie van verwante elementen (isomorfe vervanging) kan men homologe verbindingen krijgen, en men kan zelfs nieuwe verbindingen, die in de natuur geen analogen hebben, synthetiseren.

Omgekeerd hebben de bij het vastestofonderzoek opgedane ervaringen geleid tot een verklaring voor een probleem dat de geologen reeds lang heeft beziggehouden, nl. de ontstaanswijze van goudafzettingen in de natuur. Hierop zullen we aan het slot van dit artikel nog nader ingaan.

De conventionele methode ^[1]

De speciale aspecten van de hydrothermale methode vloeien direct voort uit de fysisch-chemische eigenschappen van het oplosmiddel bij de toegepaste temperatuur en druk. Fig. 1 geeft het p - T -diagram van zuiver water, met de vullingsgraad van de autoclaaf als parameter. Aangezien de vullingsgraad gedefinieerd is als de verhouding van de volumina van vloeistof en reactievat (bij 20°C), is hij tevens gecorreleerd met de „totale dichtheid” (boven het kritische punt is dat de dichtheid van de fluïde toestand). Gewoonlijk werkt men bij de hydrothermale methode met een vullingsgraad tussen 50 en 80%, en met een druk tussen 200 en 3000 bar. Onder deze condities bedraagt de waarde van de di-

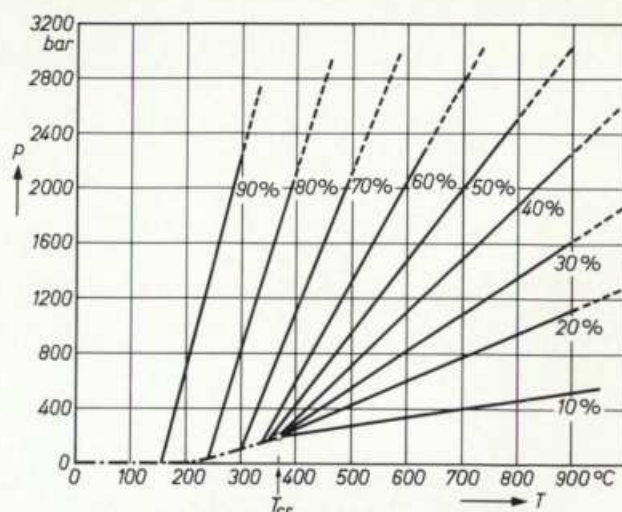


Fig. 1. Bij de hydrothermale methode laat men kristalgroei en synthese plaatsvinden in waterig milieu bij hoge temperatuur en druk in een gesloten reactievat (autoclaaf). Het diagram heeft betrekking op zuiver water en toont de druk als functie van de temperatuur, met de vullingsgraad van de autoclaaf als parameter. Men werkt meestal met een vullingsgraad tussen 50 en 80% en bij een druk tussen 200 en 3000 bar. De punt-streeplijn is de evenwichtslijn van damp en vloeistof, T_{cr} is de kritische temperatuur.

elektrische constante nog 10 à 20, d.w.z. dat water ook onder hydrothermale condities als een polair oplosmiddel beschouwd moet worden. Van grote betekenis is verder het feit dat het oplosbaarheidsproduct van water (d.i. het product van de concentraties van de H^+ - en OH^- -ionen waarin het water gedissocieerd is) met toenemende temperatuur en dichtheid toeneemt en bij 600°C en 2000 bar ongeveer 10^5 maal zo groot is als bij kamertemperatuur. Dat wil zeggen dat onder deze omstandigheden het optreden van hydrolyse-reacties in sterke mate bevorderd wordt.

Vele stoffen die bij kamertemperatuur en atmosferische druk zeer moeilijk in water oplosbaar zijn, zullen onder de genoemde condities een verhoogde oplosbaarheid vertonen. Deze is dan echter vaak niet groot genoeg: voor kristalgroei en synthese dient de oplosbaarheid in de praktijk niet minder dan ongeveer 1% te zijn. Men gaat er dan ook meestal toe over het milieu alkalisch te maken, door toevoegen van NaOH of Na_2CO_3 , hetgeen vele stoffen onder de vorming van complexe ionen ^[2] in voldoende mate in oplossing doet gaan.

Het zich instellende oplossingsevenwicht is in het algemeen temperatuurafhankelijk. Daarvan maakt men nu gebruik door het materiaal in een temperatuurgradiënt te brengen, waarbij het van plaatsen met een hogere oplosbaarheid naar plaatsen met een lagere oplosbaarheid getransporteerd wordt ^[3]. Dit heeft het groeien van relatief grote kristallen ten gevolge. Zo men wil, kan men in het gebied van de lagere oplosbaarheid

een kiemkristal plaatsen, zoals bij het kweken van kwartskristallen gebeurt (fig. 2).

De geringe viscositeit van de hydrothermale oplossing en de sterke convectie, die het gevolg is van de temperatuurgradiënt, maakt dat de opgeloste stof met grote snelheid wordt getransporteerd, en dientengevolge zijn de omzettings- en groeisnelheden bij het toepassen van deze methode in het algemeen groot.

Wegens de hoge temperatuur en druk waaraan de autoclaaf wordt blootgesteld moet deze van een spe-

ciale staalsoort gemaakt worden. De sterk corroderende werking van alkalische oplossingen maakt dat het staal veelal nog bekleed moet worden met edele metalen als goud, zilver of platina.

Voor voorbereidende onderzoeken aan geringe hoeveelheden materiaal blijkt men te kunnen werken met dichtgesmolten goudcapsules (fig. 3). In het hier afgebeelde apparaat wordt met behulp van een compressor een tegendruk van buiten op de capsules uitgeoefend, die het springen van de capsules ten ge-

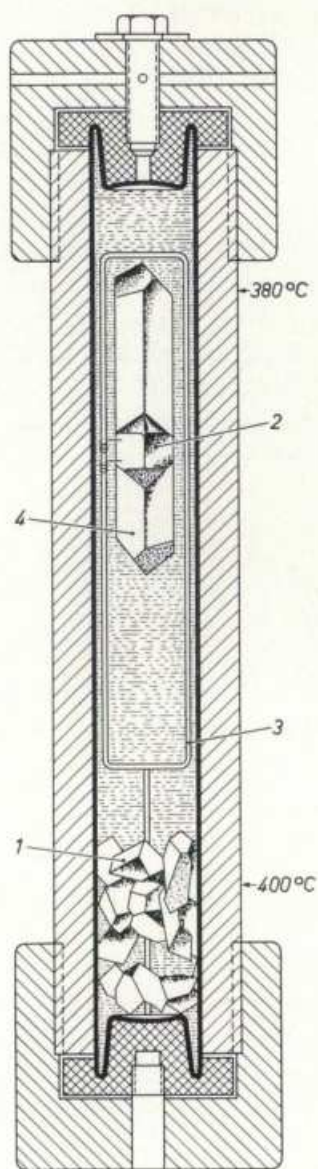


Fig. 2. Autoclaaf voor het kweken van kwartskristallen in alkalisch milieu (1 molair NaOH). Er is een druk toegepast van ca. 1500 bar en een temperatuurverval van $400 \rightarrow 380^\circ\text{C}$, dat een materiaaltransport teweegbrengt van de moederloog 1 naar het kiemkristal 2. 3 raam waaraan het kiemkristal is bevestigd. 4. gegroeid kristal. De kap is voorzien van een veiligheidsinrichting. (Ontleend aan A. C. Walker en E. Buehler, Ind. Engng. Chem. **42**, 1369, 1950.)

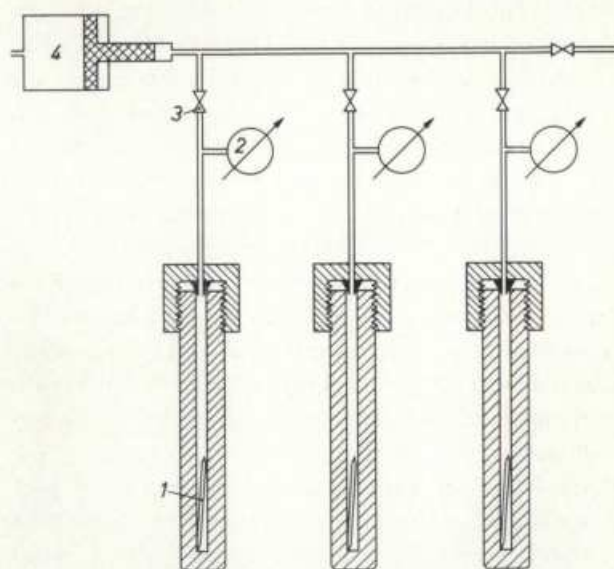


Fig. 3. Apparatuur die gebruikt wordt ten behoeve van voorbereidend onderzoek aan kleine hoeveelheden materiaal onder de naam Tem-Pres-apparaat. De autoclaven zijn gemaakt van steatiet. Als reactievat, dat bestand moet zijn tegen alkalische oplossingen bij hoge temperatuur, dienen dichtgesmolten goudcapsules 1, die een volume hebben variërende van 0,25 tot 2 cm^3 . 2 manometer. 3 ventiel. 4 compressor.

volge van de inwendige druk moet verhinderen.

De vrij kostbare apparatuur en de ingewikkeldheid van de procedure zijn oorzaak dat de methode niet veelvuldig is toegepast. Wij beschrijven thans een in het Philipslaboratorium te Aken ontwikkelde methode waarvoor deze bezwaren niet gelden.

Kristalgroei en chemische synthese in zuur milieu

We knopen aan bij een nog niet genoemd bezwaar van de conventionele hydrothermale methode. Deze

[1] Zie b.v. A. A. Ballman en R. A. Laudise, in: The art and science of growing crystals, red. J. J. Gilman, Wiley, New York 1963, blz. 231 e.v.

[2] Zie b.v. A. F. Holleman, Leerboek der anorganische chemie, Wolters, Groningen 1959, blz. 740 e.v.

[3] Zie b.v. A. Rabenau, Philips techn. T. **26**, 283, 1964/65.

voldoet zeer goed voor oxidische verbindingen, in het bijzonder kwarts en silicaten, maar is niet erg geschikt voor metaalverbindingen van zwavel, seleen en telluur, die voor het moderne vastestofonderzoek juist zeer interessant zijn. Dit bevreemdt enigszins, aangezien in de natuur wel degelijk voorbeelden van sulfidische ertsen te vinden zijn die onder hydrothermale condities gevormd zijn. Hier zijn sulfiden bij die tot de moeilijkst oplosbare verbindingen behoren. De gebruikelijke methode, de oplosbaarheid te vergroten door in een alkalisch milieu te gaan werken, leidt — behalve bij enkele chalcogeniden van zink en cadmium — niet tot het gewenste resultaat, doordat er hydrolyse plaatsvindt. Weinig succes had eveneens een poging om sterk zwavelhoudende oplossingen, met alkalipolysulfiden, thiosulfaten e.d., toe te passen, in de hoop dat er zich sulfide-complexen zouden vormen. Niet alleen had men bij de praktische uitvoering van deze experimenten met grote moeilijkheden te kampen als gevolg van de sterk corroderende werking van de gebruikte oplossingen, maar ook de resultaten waren teleurstellend.

De directe aanleiding voor het zoeken van weer andere wegen ontstond voor ons toen men in het Philipslaboratorium te Aken voor de opgave kwam te staan kristallen van het mineraal CuS te kweken. Wij hebben toen onderzocht of niet *geconcentreerde halogeenwaterstofzuren* als oplosmiddel in aanmerking kwamen. Wij hadden daarvoor twee redenen. Ten eerste de neiging van sulfiden om in zuren onder vorming van H_2S in oplossing te gaan, ten tweede de neiging van zware metalen om met halogeenionen complexen te vormen. De eerste neiging kan men begrijpen uit het feit dat een verhoging van de waterstofionenconcentratie een verlaging van de activiteit van de zwavelionen tot gevolg heeft. (Bij de vrij goed oplosbare sulfiden komt er zelfs gasvormig H_2S vrij, hetgeen echter niet hindert, aangezien de stoffen zich in een gesloten systeem bevinden en derhalve aan het evenwicht blijven deelnemen.)

Deze onderzoeken hebben het toepassingsgebied van de hydrothermale methode aanzienlijk verruimd. Bovendien is de techniek van de methode in de hierop gebaseerde nieuwe vorm zoveel eenvoudiger dat zij ook in kleine laboratoria zonder bezwaar ingevoerd zou kunnen worden [4].

Belangrijk is het gedrag van de toe te passen zure oplossing ten opzichte van kwartsglas. Kwartsglas wordt bij temperaturen tot 500°C en drukken tot 3000 bar vrijwel niet aangetast, ook niet bij aanwezigheid van vrij halogeen, zwavel, seleen enz. Dit betekent dat men de experimenten kan uitvoeren in dichtgesmolten ampullen van kwartsglas [5]. Zulke ampullen kunnen bijzonder hoge uitwendige drukken uithouden. Hierdoor kan men op eenvoudige wijze het gevaar van exploderen uitschakelen, waaraan de ampullen

blootstaan door de zeer hoge — meestal niet bekende — inwendige druk die zich tijdens het verhitten ontwikkelt: men hoeft slechts ervoor te zorgen dat de kwartsampullen een zeer hoge buitendruk ondervinden, bij voorbeeld van 2500 bar bij de werkt temperatuur. Hoe groot dan de inwendige druk ook wordt, zolang hij maar kleiner is dan de uitwendige druk, zullen de ampullen niet springen.

Enige nadere details betreffende onze werkwijze ziet men in fig. 4 en 5. Een kwartsampul met een diameter van b.v. 15 mm wordt voor 50 a 70% gevuld met halogeenwaterstofzuur. (Deze waarden zijn empirisch vastgesteld.) Het zuur wordt met behulp van vloeibare lucht bevroren, waarna de om te zetten stoffen in de ampullen wordt gebracht. De ampul wordt vervolgens vacuüm gezogen, dichtgesmolten en in de autoclaaf geplaatst. Voor de genoemde temperaturen en drukken kan men de autoclaaf van laaggelegeerde staalsoorten van het type DIN 24CrMoV55 maken (0,45 Mn; 1,35 Cr; 0,55 Mo; 0,20 V), die nog met de gebruikelijke middelen bewerkt kunnen worden. Men meet vervolgens het volume in de autoclaaf dat overblijft na aftrek van het volume dat de ampul inneemt, en men voegt dan zoveel vast CO_2 toe als nodig is om een voldoende hoge uitwendige druk bij de reactietemperatuur te verkrijgen. De vereiste hoeveelheid vast CO_2 wordt afgesneden van een staaf van passende

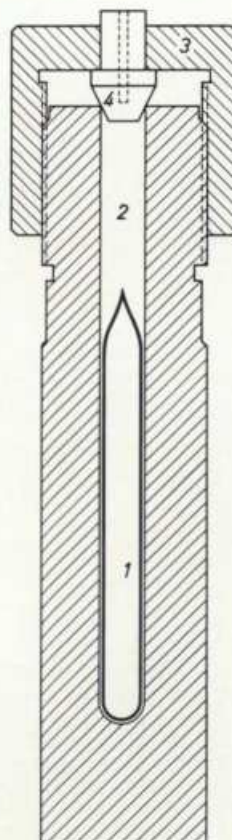


Fig. 4. De apparatuur voor de in het Philipslaboratorium te Aken ontwikkelde hydrothermale methode waarbij halogeenwaterstofzuren als oplosmiddel worden gebruikt. De dichtgesmolten kwartsampul 1 (zie ook fig. 5) is gevuld met de om te zetten materialen. In de resterende ruimte 2 van de autoclaaf is met een berekende hoeveelheid vast CO_2 een zodanig hoge druk opgebouwd dat de binnen de ampul ontwikkelde druk niet tot explosie kan leiden. 3 kap met schroefdraad. 4 sluitconus met boring voor thermo-element.

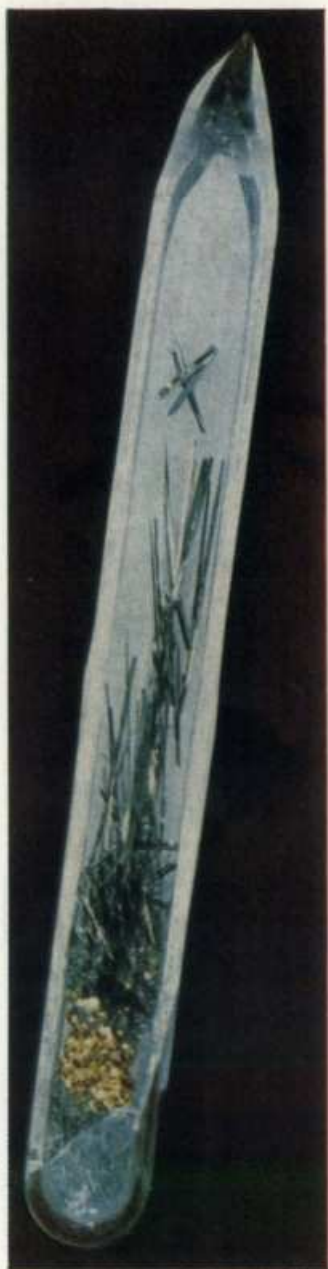


Fig. 5. Kwartsampul waarin kristallen van AuTe_2 te samen met goud zijn uitgekristalliseerd. Dit resultaat is verkregen door goud en telluur in gelijke aantallen gramatomen samen te brengen in 10 molair HI bij een temperatuur van 450°C en vervolgens in 10 dagen af te koelen tot 150°C . (Ware grootte.)

diameter. Met behulp van een schroefsluiting wordt de autoclaaf gasdicht afgesloten en hij wordt daarna in een elektrische oven geplaatst. Evenals bij de conventionele methode brengt men een temperatuurgradiënt aan, die een materiaaltransport tot gevolg heeft in een richting — van koud naar warm of omgekeerd — die afhangt van het teken van de reactie-enthalpie.

Toepassingen

We laten thans een keuze volgen uit de vele soorten kristallen die met behulp van de nieuwe methode gekweekt zijn (fig. 6). Hiertoe behoren ook materialen die men nooit eerder heeft gesynthetiseerd. De hier gepresenteerde selectie wil tevens een beeld geven van

de grote verscheidenheid in eigenschappen die de verkregen kristallen vertonen.

Links bovenaan in fig. 6 (kristal 1) ziet men een kristal CuS [6], gekweekt in 9 molair HBr. Het kweken van dit kristal heeft bij een relatief lage temperatuur plaatsgevonden, nl. beneden de peritectische [7] temperatuur 508°C , aangezien CuS hierbij onder ontleding smelt. Voor het homologe CuSe moesten wij om dezelfde reden zelfs beneden 379°C blijven. Gezien de vereiste lage temperatuur is een andere kweekmethode voor deze kristallen nauwelijks mogelijk.

De eerstgenoemde verbinding CuS vertoont metalische geleiding en wordt beneden $1,67^\circ\text{K}$ supergeleidend; CuS is verder bekend als het mineraal met de grootste optische dispersie die ooit is waargenomen.

Zojuist is reeds een van de belangrijke voordelen van de methode naar voren gekomen: de mogelijkheid een (subsolidus-)evenwicht in te stellen waarbij kristalgroei en synthese kunnen plaatsvinden bij relatief lage temperatuur. Dit heeft ook een rol gespeeld bij het kweken van CuI -kristallen met een kubische zinkblendestructuur (2 in fig. 6). Deze modificatie is alleen beneden 369°C stabiel. Boven deze temperatuur gaat deze modificatie in een hexagonale wurtzietstructuur over, en tussen 407°C en het smeltpunt van 605°C is weer een andere kubische modificatie stabiel. De oplosbaarheid van deze verbinding in 2 molair HI is zo groot en zo sterk temperatuurafhankelijk dat men in dit geval kristallen kan verkrijgen volgens de eenvoudigste methode, door een verzadigde oplossing af te koelen.

Lage kweektemperaturen zijn ook van betekenis voor PbSe en CdS (resp. 3 en 4 in fig. 6). Men kan deze beide verbindingen ook volgens andere methodes kweken, maar het groeien bij een relatief lage temperatuur kan tot kristallen van grotere perfectie leiden.

CuI heeft enige aandacht getrokken wegens zijn opto-elektronische eigenschappen. PbSe wordt in infrarooddetectors en CdS in fotocellen toegepast.

Chalkogeenhalogeniden

Bij enkele experimenten met sulfiden werd waargenomen dat niet het sulfide zelf werd getransporteerd, maar dat bij voldoende hoge concentratie van het halogeenwaterstofzuur een reactie plaatsvindt waarbij een zwavelhalogenide gevormd wordt. Zo groeit in 9 molair HBr grijs spiesglans, Sb_2S_3 , in de vorm van

[4] H. Rau en A. Rabenau, Mat. Res. Bull. 2, 609, 1967.

[5] Tot een temperatuur van ongeveer 400°C zijn ook borosilicaatglazen voor dit doel geschikt.

[6] De formule $\text{Cu}_2\text{S}^{2-}\text{Cu}^{2+}(\text{S}_2)^{2-}$ drukt de chemische structuur niet goed uit. Blijkens de kristalstructuur hebben we te doen met de verbinding $\text{Cu}_2\text{S}^{2-}\text{Cu}^{2+}(\text{S}_2)^{2-}$.

[7] Zie b.v. J. L. Meijering, Philips techn. T. 26, 58, 1964/65, in het bijzonder blz. 61 en fig. 6.

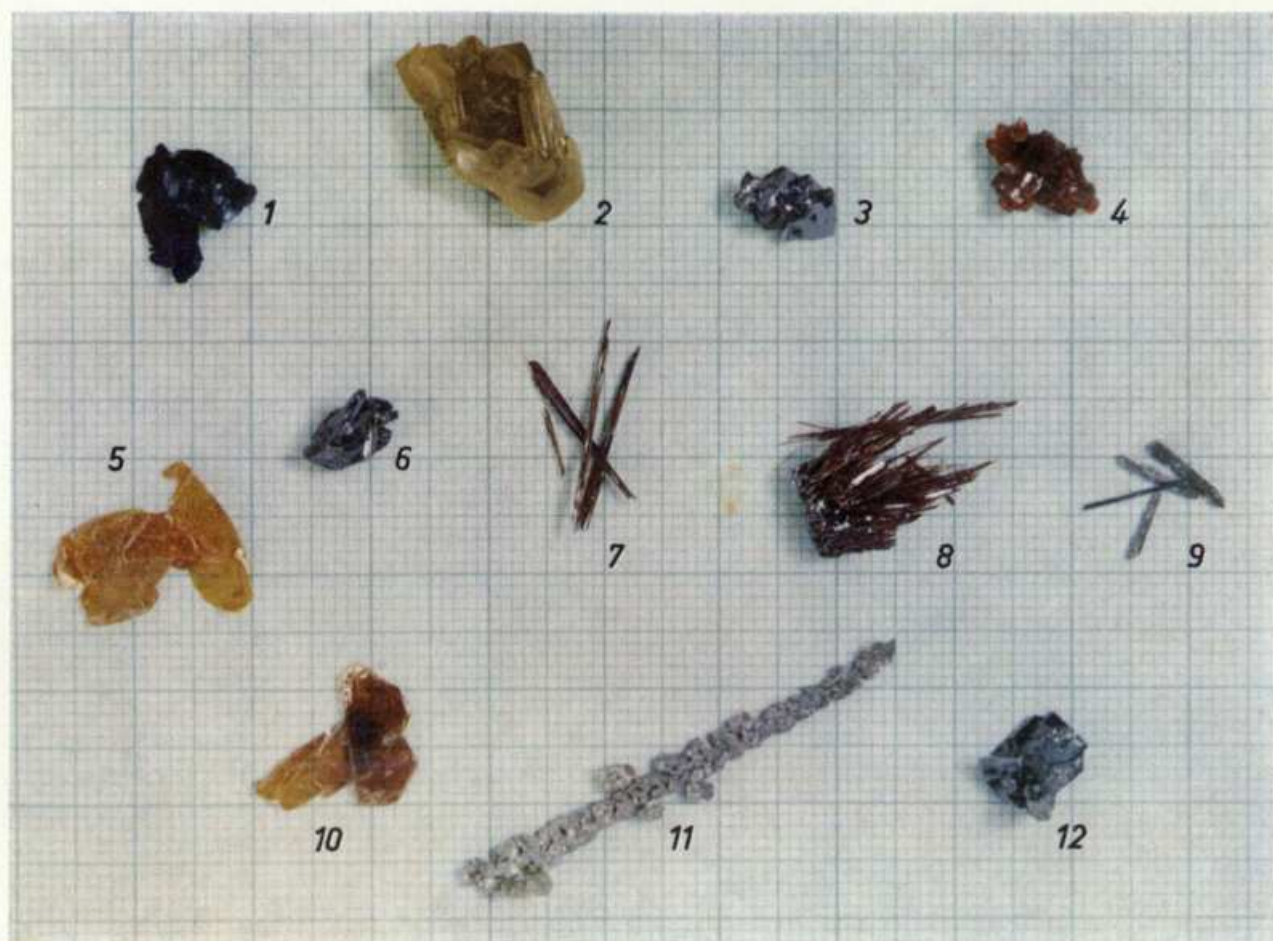


Fig. 6. Kristallen gekweekt volgens de hier beschreven nieuwe methode. Achter de namen der verbindingen is, waar toepasbaar, het oplosmiddel en het temperatuurverval opgegeven.
 1 CuS, uit 9 molair HBr, 450-420 °C.
 2 CuI met zinkblendestructuur; het kristal heeft zich uit 2 molair HI afgescheiden bij langzaam afkoelen van 365 °C tot 170 °C.
 3 PbSe, uit 9 molair HBr, 350-335 °C, in aanwezigheid van PbBr₂.
 4 CdS, uit 9 molair HBr, 450-430 °C.
 5 GeI₂, na enige dagen gegroeid uit Ge in 10 molair HI bij 480 °C.
 6 Sb₂S₃ (grijs spiegelglans) uit 9 molair HBr, 455-440 °C.
 7 BiSBr, gevormd bij omzetting van Bi₂S₃ in 9 molair HBr bij 500 °C en langzaam afkoelen tot 200 °C.
 8 Pb₅S₂I₆, karmijnrode naalden ontstaan bij omzetting van PbS in 10 molair HI bij 450 °C en langzaam afkoelen tot 200 °C.
 9 naaldvormige telluorkristallen, ontstaan door omzetting van PbTe bij 450 °C en afkoelen tot 200 °C.
 10 PbI₂, ontstaat vaak als bijproduct bij de vorming van chalcogeenjodiden in 10 molair HI.
 11 platina, uit 10 molair HI, 480-500 °C, in 10 dagen.
 12 SnSe, gevormd uit 10 molair HI bij afkoelen van 500 °C tot 300 °C in 10 dagen.

fraaie kristallen (6 in fig. 6), maar bij toepassing van 10 molair HI ontstaat de verbinding SbSI, volgens de reactievergelijking:



Het optreden van een dergelijke reactie kan men ook constateren aan de tot kamertemperatuur afgekoelde ampullen, waarin zich vloeibaar H₂S als een afzonderlijke fase heeft afgescheiden. Op analoge wijze wordt BiSBr uit Bi₂S₃ gevormd (7 in fig. 6). Deze groep stoffen, in het bijzonder SbSI, is de laatste tijd onderwerp

van talrijke onderzoeken geweest. SbSI vertoont een combinatie van ferro-elektrische en fotogeleidende eigenschappen.

Op overeenkomstige wijze ontstaan γ -Hg₃S₂Cl₂-kristallen uitgaand van HgS in geconcentreerd zoutzuur.

Ook bij het kweken van PbS uit halogeenwaterstoffen had men de vorming van rode kristallen opgemerkt die blijkens de analyse zwavelhalogeniden van lood zijn. Zulke verbindingen zijn reeds meer dan 100 jaar uit de literatuur bekend. Men kent ze vooral als

het fel rode neerslag dat ontstaat indien men zure loodzoutoplossingen met H_2S laat reageren. Tot voor kort echter verkeerde men over de chemische samenstelling van deze verbindingen nog in het onzekere. Wegens hun chemische onbestendigheid kon men ze nl. niet in zuivere vorm isoleren. Onze hydrothermale methode gaf hier uitkomst; zij leidt direct tot geïsoleerde monokristallen, die chemisch en röntgenanalytisch onderzocht kunnen worden.

Er werden op deze wijze twee loodzwavelhalogeniden verkregen: $Pb_5S_2I_6$ (8 in fig. 6) en $Pb_7S_2Br_{10}$. De rode kleur van de kristallen correspondeert met een bandafstand van ca. 2 eV bij kamertemperatuur. In een recent onderzoek aan pseudobinaire systemen die PbS met $PbCl_2$, $PbBr_2$ en PbI_2 vormt, is vastgesteld dat de twee zojuist genoemde verbindingen ook de twee enige stabiele ternaire verbindingen zijn die in deze systemen optreden.

Wij hebben dit als een aanwijzing opgevat dat de door ons toegepaste hydrothermale methode bijzonder geschikt is voor het synthetiseren van chalkogeenhalogeniden. Hiervan hebben we gebruik gemaakt om te onderzoeken of er dergelijke verbindingen bestaan van de elementen van de eerste nevgroep van het periodiek systeem: Cu, Ag en Au. Tot voor kort waren van dit soort verbindingen alleen beschreven de zilververbindingen Ag_3SI en Ag_3SBr , welke een perovskietachtige structuur hebben. Het opmerkelijke hierbij is het ontbreken van literatuurvermeldingen over het bestaan van overeenkomstige koperverbindingen. Zowel de chalkogeeniden als de halogeniden van koper zijn nl. stabiel, en er zijn uitvoerige onderzoeken over de fysische eigenschappen van deze verbindingen verricht. Het toepassen van de door ons ontwikkelde hydrothermale methode had tot resultaat dat er zowel koper- als goudverbindingen werden gevonden (fig. 7). Alle nieuwe verbindingen bevinden zich op sneden [8] van het ternaire fazediagram die lopen van de metaalhalogeniden naar seleen of telluur. Van de koperverbindingen kon bewezen worden dat het pseudobinaire systemen zijn. Men zou uit het diagram geneigd zijn af te leiden dat de koper- en goudverbindingen meer op elkaar lijken dan op de zilververbindingen. Gebleken is echter dat de koper- en de goudverbindingen onderling in fysisch opzicht sterk verschillen: terwijl de koperverbindingen (fig. 8) halfgeleiders of isolatoren zijn, vertonen de metalliek glanzende naalden der goudverbindingen (fig. 5) een geleiding als metalen.

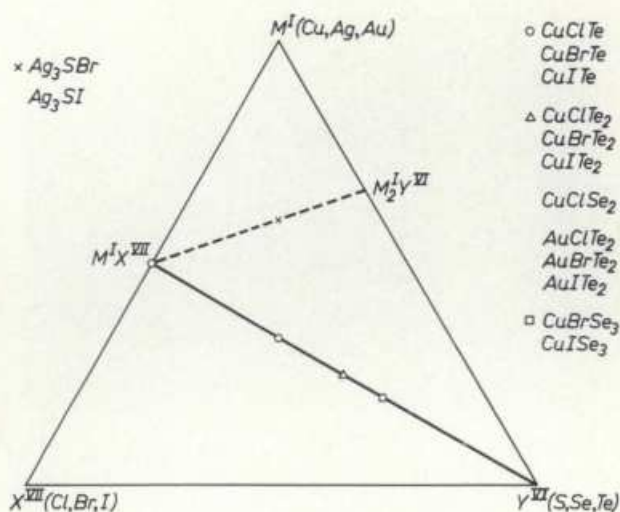


Fig. 7. Ternaire systemen met als componenten: de metalen van de eerste nevgroep Cu, Ag en Au, de chalkogeenen S, Se en Te, en de halogenen Cl, Br en I. Zij zijn resp. aangeduid als M^I , Y^{VI} en X^{VII} . Alle koper- en goudverbindingen die in deze systemen gevormd worden blijken voor te komen op sneden die lopen van de samenstelling der metaalhalogeniden M^IX^{VII} naar de chalkogeenen Y^{VI} . De zilververbindingen, die links staan vermeld, waren tot voor kort de enige bekende stabiele verbindingen van deze systemen. Met behulp van de hydrothermale synthese in zuur milieu zijn sindsdien de verbindingen gesynthetiseerd die rechts vermeld zijn.

Goud

Ook voor het kweken van kristallen van elementen is de hydrothermale methode in zuur milieu zeer geschikt gebleken. Zo konden kristallen van telluur (9 in fig. 6) en arseen (fig. 9) gekweekt worden uit oplossingen van HI.

In het volgende zal meer in detail het kweken van goudkristallen behandeld worden [9]. Het gaat hierbij om een probleem dat de geologen reeds lang bezighoudt. De geologen nemen aan dat het merendeel der primaire goudlagen onder hydrothermale condities ontstaan is [10]. Echter in het laboratorium had de rol van

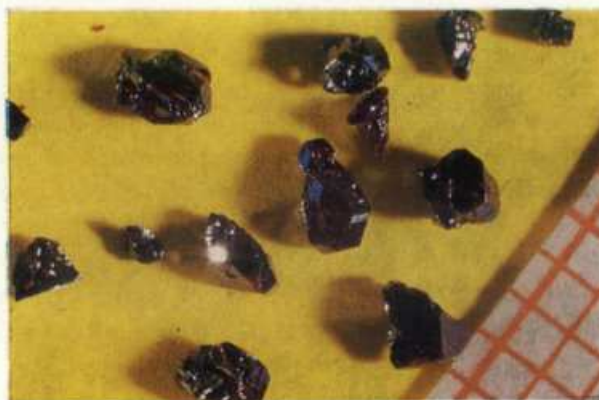


Fig. 8. Kristallen $CuISe_3$, verkregen uit CuI en Se in 5 molair HI bij afkoelen van 390 tot 200 °C.

[8] Zie b.v. J. L. Meijering, Philips techn. T. 27, 228, 1965/66, in het bijzonder blz. 229 en 234.

[9] A. Rabenau en H. Rau, Naturwiss. 55, 336, 1968 (no. 7).

[10] Zie b.v. K. B. Krauskopf, Introduction to geochemistry, McGraw-Hill, New York 1967.



Fig. 9. Arseen gegroeid op AsI_3 ; verkregen door verhitten van arseenpoeder in 10 molair HI bij 450°C gedurende 9 dagen ($2\times$ vergroot).



Fig. 10. Groep goudkristallen van ongeveer 10 gram, verkregen door goud in 10 molair HI gedurende 10 dagen op 500°C te verhitten (zonder temperatuurgradiënt). De titelfoto laat goudkristallen zien die gegroeid zijn in een temperatuurverval van $480 \rightarrow 500^\circ\text{C}$.

het goud, zoals wij reeds aanstipten, zich tot dusver slechts beperkt tot die van materiaal waarmee men de autoclaaf bekleeft ter bescherming tegen de corrosie van alkaliën. Dit wijst erop dat de oplosbaarheid onder deze condities juist gering is; de goudlagen kunnen dus niet onder deze condities ontstaan zijn.

In een vroeg stadium van onze experimenten stelden wij reeds vast dat HI een uitstekend oplosmiddel voor goud is. Houdt men 10 gram goud, in de vorm van draad of foelie, in 10 molair HI op een temperatuur van 500°C (zonder temperatuurgradiënt), dan vormt er zich in tien dagen tijds een groep goudkristallen zoals in fig. 10 is afgebeeld. Brengt men een temperatuurverval aan, b.v. van $480 \rightarrow 500^\circ\text{C}$, dan wordt het goud van koud naar warm getransporteerd en ontstaan er kristallen zoals de titelfoto laat zien.

Bij het verdere onderzoek hebben we ons laten leiden door de volgende twee vragen.

- 1) Kan een dergelijk goudtransport eveneens plaatsvinden onder condities die werkelijk in de natuur voorkomen?
- 2) Is een transport van koud naar warm ook onder deze condities plausibel?

Deze laatste vraag is van belang omdat men tot dusver bij alle discussies en experimenten hieromtrent ervan is uitgegaan dat het goud zich in de loop van de tijd heeft afgezet uit een geleidelijk afkoelende oplossing.

Gebleken is dat goud ook in chloor- en broomwaterstofhoudende oplossingen getransporteerd wordt, mits er een oxidatiemiddel aanwezig is. Als zodanig fungeert vrij halogeen en ook zuurstof. In het geval dat HI oplosmiddel is ontstaat het vrije halogeen door dissociatie van het oplosmiddel zelf.

Baseert men zich op moderne opvattingen der geologen, dan heeft het goud zich afgezet bij temperaturen tussen 50 en 550°C en bij drukken tot $2000\text{ bar}^{[10]}$. Als oplosmiddelen beschikt de natuur over zwak zure zoutoplossingen, waarvan NaCl , dat in een concentratie van meer dan 2 molair kan voorkomen, het hoofdbestanddeel vormt. Experimenteel is vastgesteld dat goud inderdaad wordt getransporteerd in zwak zure 10 molaire NaCl -oplossingen. Als oxidatiemiddel fungeerde hierbij zuurstof, dat in de vorm van H_2O_2 was toegevoegd.

We nemen nu aan dat de volgende reactie aan het

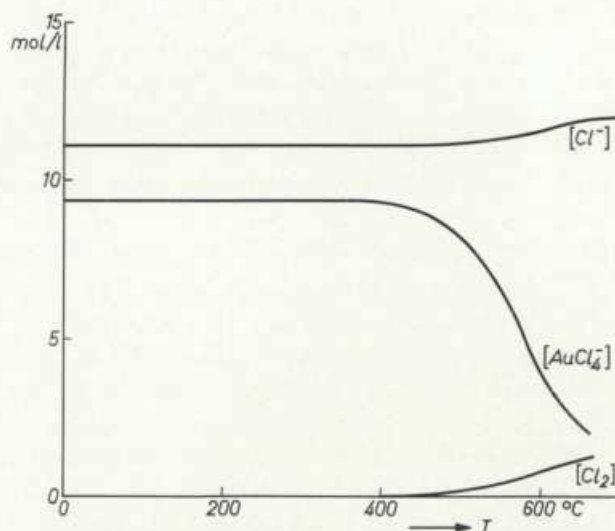


Fig. 11. Berekend concentratie-temperatuurdiagram, gebaseerd op een oplossingsevenwicht dat zich, naar we aannemen, voordoet bij de hydrothermale groei van goud, en waarbij het complexe ion AuCl_4^- een rol speelt (zie verder tekst). In het temperatuurgebied waarin de concentratie van AuCl_4^- sterk verandert zal goudtransport van koud naar warm kunnen plaatsvinden. (Ter wille van een beter overzicht is de concentratie van AuCl_4^- tienmaal groter getekend dan berekend is.)

goudtransport ten grondslag ligt:



AuCl_4^- is een tamelijk stabiel complex, waarover thermodynamische gegevens bekend zijn. Deze gegevens hebben betrekking op normale condities. De waarden voor hydrothermale condities, verkregen door extrapolatie, moeten natuurlijk als een zeer ruwe benadering beschouwd worden. *Fig. 11* laat het resultaat van

een berekening zien, gebaseerd op geëxtrapoleerde waarden. Bij lage temperatuur is vrijwel geen vrij halogeen aanwezig. Bij hoger wordende temperatuur dissocieert het complex. In het gebied waarin de concentratie van het complex sterk verandert als functie van de temperatuur mogen we een transport van goud van koud naar warm verwachten. Gezien de toegepaste benadering is de overeenstemming tussen experiment en berekening bevredigend te noemen.

Samenvatting. Voor de oplossing van materiaalproblemen in het vastestofonderzoek wordt steeds meer gebruik gemaakt van omzettingen in waterige oplossingen bij temperaturen boven 100 °C en drukken hoger dan de atmosferische druk. Deze, van de natuur afgekeken, hydrothermale methode stelt in staat tot kristalgroei en synthese bij relatief lage temperatuur. Stoffen die onder normale condities moeilijk oplosbaar zijn, kan men in een alkalisch milieu veelal in voldoende mate tot oplossing brengen, onder vorming van complexe ionen. Het materiaal wordt hierbij in een temperatuurgradiënt gebracht, die een transport van plaatsen van hoge oplosbaarheid naar plaatsen met geringe oplosbaarheid teweegbrengt. De methode wordt vooral gebruikt voor oxidische verbindingen, in het bijzonder kwarts en silicaten. De

hoge kosten verbonden aan de apparatuur, en de ingewikkelde procedure vormen een belemmering voor een ruimere toepassing. In het Philipslaboratorium te Aken is thans een hydrothermale methode ontwikkeld waarbij geconcentreerde *halogeenwaterstofzuren* als oplosmiddel worden gebruikt. Deze methode vereist slechts een eenvoudige apparatuur, en tevens blijkt de methode zich te lenen voor kristalgroei en synthese van sulfiden, seleniden en telluriden. De methode is voorts bijzonder geschikt voor het synthetiseren van chalkogeenhalogeniden. Ook van elementen als telluur, arseen, platina en goud heeft men kristallen kunnen kweken. Op het kweken van goudkristallen wordt nader ingegaan in verband met een hypothese over de ontstaanswijze van goudafzettingen in de natuur.

Stoichiometrie

W. Albers en C. Haas

II. Puntfouten en de beheersing van hun concentraties

In een vaste verbinding, b.v. de binaire verbinding AB, worden de opgeloste eigen atomen, b.v. *A en *B, eigen puntfouten of -defecten genoemd. Vreemde puntfouten, b.v. atomen C opgelost in AB, worden in dit artikel buiten beschouwing gelaten. De studie van de chemische relaties tussen puntfouten wordt wel defect-chemie genoemd [4]. De benaming puntfout is ontstaan door vergelijking met het zg. ideale kristal, dat volmaakt geordend is en waarbij alle atomen uitsluitend specifieke roosterplaatsen bezetten. In het voorgaande deel [3], dat we nu verder als I zullen aanduiden, is besproken dat dit ideale kristal alleen stabiel is bij het absolute nulpunt, zodat het nooit gerealiseerd kan worden. Voor $T > 0^\circ\text{K}$ bevat ieder kristal afwijkingen, ook als het perfect bereid is en zich in volmaakt evenwicht bevindt.

Alle nuldimensionale afwijkingen van het ideale kristal worden puntfouten genoemd. Eéndimensionale fouten (lijnfouten, b.v. dislocaties), tweedimensionale fouten (vlakfouten, b.v. stapelfouten) en driedimensionale fouten (volume fouten, b.v. polytypen) komen in evenwicht niet voor. Dit blijkt als volgt.

Stel dat één puntfout overeenkomt met een enthalpie ε (losse bindingen enz.) en dat bij een lijnfout een hele atoomrij dergelijke losse bindingen draagt met elk een enthalpie ε , en analoog voor een vlak- en volume fout.

a) *Puntfouten*. Het aantal puntfouten wordt n gesteld in een kristal dat bestaat uit N_0 atomen. De enthalpiebijdrage van de puntfouten aan het systeem is dan $H_{pd} = n\varepsilon$. Het aantal plaatsingsmogelijkheden van één puntfout is van de orde N_0 , dus het aantal realiseringmogelijkheden is van de orde $W = N_0^n/n!$. De bijdrage $G_{pd} = H_{pd} - TS_{pd}$ aan vrije enthalpie van de puntfouten is derhalve:

$$H_{pd} - Tk \ln W = n\varepsilon - knT \ln(N_0/n) - knT.$$

Met behulp van de evenwichtsvoorwaarde $\partial G_{pd}/\partial n = 0$ volgt hieruit voor de evenwichtsconcentratie aan puntfouten:

$$n/N_0 = \exp(-\varepsilon/kT),$$

Dr. W. Albers, medewerker van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven; prof. dr. C. Haas, destijds medewerker van hetzelfde laboratorium, thans hoogleraar in de Anorganische Chemie aan de Rijksuniversiteit te Groningen.

d.w.z. dat de concentratie onafhankelijk is van N_0 . Voor $T > 0^\circ\text{K}$ is de puntfoutenconcentratie dus ongelijk nul, ook in een oneindig groot kristal.

b) *Lijn-, vlak- en volume fouten*. Stel het aantal lijnfouten is m in een kristalkubus met N_0 atomen. Eén lijn bevat $N_0^{1/3}$ atomen, zodat de enthalpiebijdrage van de lijnen is $H_{ld} = mN_0^{1/3}\varepsilon$. Eén lijn is op $N_0^{2/3}$ manieren te plaatsen, d.w.z. $W = N_0^{2m/3}/m!$, en dus is:

$$G_{ld} = mN_0^{1/3}\varepsilon - mkT \ln(N_0^{2/3}/m) - kTm.$$

Hieruit volgt voor het aantal dislocatielijnen in evenwicht:

$$m = N_0^{2/3} \exp(-\varepsilon N_0^{1/3}/kT),$$

zodat het aantal lijnfouten m nadert tot nul als N_0 nadert tot oneindig. Op analoge wijze kan afgeleid worden dat het aantal vlakfouten p en het aantal volume fouten q in evenwicht resp. gelijk zijn aan:

$$p = N_0^{1/3} \exp(-\varepsilon N_0^{2/3}/kT)$$

en

$$q = \exp(-\varepsilon N_0/kT),$$

zodat ook in deze gevallen de evenwichtsconcentratie nul wordt voor $N_0 \rightarrow \infty$. Bij evenwichtsbeschouwingen hoeft men dus alleen met puntfouten rekening te houden.

Inbouwtypen

Opgeloste eigen atomen (*A en *B) die op verschillende wijzen zijn opgelost, vertegenwoordigen verschillende toestanden en zijn dus verschillende puntfouten. Fig. 8 toont drie manieren van inbouwen van eigen atomen in AB. Fig. 8a toont *B interstitieel opgelost in AB, d.w.z. een B-atoom op een roosterplaats die in het ideale kristal onbezet is (symbool: B_i). Fig. 8b toont een puntfout die eveneens overeenkomt met een

[3] W. Albers en C. Haas, *Stoichiometrie*, I. Existentiegebied, Philips techn. T. 30, 83-90, 1969 (no. 3).

[4] Zie b.v.: C. Wagner en W. Schottky, *Z. phys. Chemie* B 11, 163, 1930/31; F. A. Kröger, *The chemistry of imperfect crystals*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1964; F. A. Kröger en H. J. Vink, *Solid State Phys.* 3, 307, 1956; H. J. Vink, in: *Proc. Int. School of Physics "Enrico Fermi", Course XXII, Semiconductors*, red. R. A. Smith, Academic Press, New York 1963, blz. 68; W. Albers, in: *Physics and chemistry of II-VI compounds*, red. M. Aven en J. S. Prener, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1967, hoofdstuk 4.

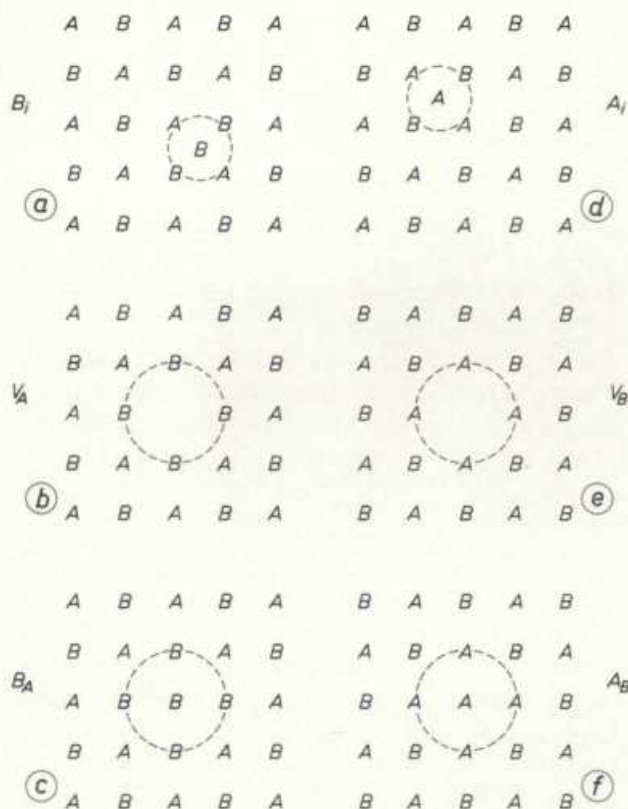


Fig. 8. Schematische weergave van zes eenvoudige puntfouten.

extra B-atoom, door het ontbreken van een A-atoom (symbool: V_A ; V = vacature). Fig. 8c laat een ingebouwd $*B_2$ -molecuul zien. Deze puntfout kan ontstaan gedacht worden door in het ideale kristal een A-atoom door een B-atoom te vervangen; dus B op een A-roosterplaats (symbool: B_A). Het behoeft nauwelijks betoog dat fig. 8 een schematische voorstelling is. In werkelijkheid zullen de atomen die zich in de figuur in het gebied van de gestippelde cirkels bevinden, van hun „ideale” plaatsen verschoven zijn, zodat de puntfout een uitgebreidheid heeft van enige roosterafstanden. Het blijft echter één (nuldimensionale) puntfout. Ook hoeft het inbouwen niet symmetrisch te geschieden. B.v. in fig. 8c kan het binnen de cirkel gelegen B-atoom zodanig excentrisch liggen dat het beschreven zou kunnen worden als een ($V_A B_i$)-associaat, hetgeen hetzelfde opgeloste $*B_2$ -molecuul representeert. De genoemde symbolen pretenderen dus geenszins de precieze microstructuur van de puntfout weer te geven. Hetzelfde geldt natuurlijk voor $*A$, dat in AB ingebouwd kan worden als A_i of als V_B (fig. 8d en e), en $*A_2$ als A_B (fig. 8f).

Evenwichtsbetrekkingen tussen puntfouten in één fase

Aan puntfouten kan een chemische potentiaal toegekend worden (zie I). In principe komen alle inbouwtypen gelijktijdig voor, en een verbinding AB bevat dan

ook bij $T > 0^\circ K$ vele soorten eigen puntfouten. Op analoge wijze als in I kan afgeleid worden dat in evenwicht geldt:

$$\frac{\mu(*A_1)}{v_1} = \frac{\mu(*A_2)}{v_2} = \dots = \frac{\mu(*A_n)}{v_n}; \quad (28)$$

analoog:

$$\frac{\mu(*B_1)}{v_1'} = \frac{\mu(*B_2)}{v_2'} = \dots = \frac{\mu(*B_m)}{v_m'} \quad (29)$$

$$\text{en} \quad \mu(AB) = \frac{\mu(*A_k)}{v_k} + \frac{\mu(*B_l)}{v_l'}, \quad (30)$$

waarin $*A_k$ een eigen puntfout is bestaande uit v_k atomen A en ingebouwd volgens inbouwtype k . B.v. voor $*A_k = A_i$ of V_B geldt $v_k = 1$, en voor $*A_k = A_B$ is $v_k = 2$. Idem voor $*B_l$ en v_l' .

Voor kleine concentraties geldt:

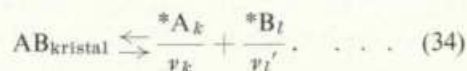
$$\mu(*A_k) = \mu^0(*A_k) + RT \ln [*A_k] \quad (31)$$

$$\text{en} \quad \mu(*B_l) = \mu^0(*B_l) + RT \ln [*B_l], \quad (32)$$

waarin de haken $[]$ molfracties aanduiden. Voor de overige symbolen verwijzen we naar I. Substitutie van verg. (31) en (32) in (30) geeft:

$$[*A_k]^{1/v_k} [*B_l]^{1/v_l'} = \exp \left[\frac{\mu(AB) - \frac{\mu^0(*A_k)}{v_k} - \frac{\mu^0(*B_l)}{v_l'}}{RT} \right] = K_{kl}, \quad (33)$$

waarin de wanorde-evenwichtsconstante K_{kl} bij gegeven temperatuur (en druk) in goede benadering constant is omdat $\mu(AB)$ bij kleine variaties van $[*A_k]$ en $[*B_l]$ nagenoeg niet verandert. K kan geschreven worden als $K^0 \exp(-\Delta H/RT)$, waarin ΔH de reactie-enthalpie is en K^0 het niet-configuratiele deel van de reactie-entropie bevat. Verg. (33) kan verkregen gedacht worden door toepassing van de massawerkingswet op de chemische reactie:



Betrekkingen tussen de evenwichtsconcentraties van eigen puntfouten kunnen dus onmiddellijk via de massawerkingswet worden afgeleid indien een kristal met wanorde wordt beschreven in termen van een chemische evenwichtsreactie.

Uit de afleiding van verg. (33) blijkt dat reactievergelijking (34) geenszins tot uitdrukking wil brengen dat in het kristal AB moleculen AB aan te wijzen zouden zijn. AB is de verhoudingsformule van het ideale kristal, d.i. de stoichiometrische samenstelling. Ook de eigen puntfouten $*A_k$ en $*B_l$ zijn, zoals reeds is opgemerkt, doorgaans van zeer complexe structuur. Relaties

als verg. (33) hangen niet af van de structuur van de gecondenseerde fase. Ze zijn zowel geldig voor vloeistoffen als voor kristallen, covalente zowel als ionogene. De *getalwaarde* van de evenwichtsconstante K hangt natuurlijk wel af van structurele factoren.

Bij de precieze stoechiometrische samenstelling geldt:

$$\sum_k [*A_k] \nu_k = \sum_l [*B_l] \nu'_l,$$

terwijl aan de AB(A)-kant het linkerlid groter is dan het rechter, en aan de AB(B)-kant omgekeerd.

Met de inbouwtypen beschreven in fig. 8 kunnen met behulp van verg. (33) de volgende negen eigen wanorderrelaties voor de binaire verbinding AB worden opgeschreven:

$$[A_i][B_i] = K_1, \quad (35)$$

$$[A_B]^{1/2}[B_i] = K_2, \quad (36)$$

$$[V_B][B_i] = K_3, \quad (37)$$

$$[A_i][B_A]^{1/2} = K_4, \quad (38)$$

$$[A_B][B_A] = K_5, \quad (39)$$

$$[V_B][B_A]^{1/2} = K_6, \quad (40)$$

$$[A_i][V_A] = K_7, \quad (41)$$

$$[A_B]^{1/2}[V_A] = K_8, \quad (42)$$

$$[V_B][V_A] = K_9. \quad (43)$$

(De constanten K_1 - K_9 zijn onderling niet onafhankelijk, b.v. $K_2K_4 = K_1K_5^{1/2}$). De eigen wanorderrelaties (37) en (41) beschrijven de zg. Frenkel-wanorde, verg. (39) de zg. antistructuurwanorde en (43) de zg. Wagner-Schottky-wanorde. Meestal overheerst één type wanorde. Het Frenkel-type kan verwacht worden als van de samenstellende atomen het ene groot is en het andere klein, b.v. in zilverhalogeniden. De alkalihalogeniden en PbS hebben voornamelijk Wagner-Schottky-wanorde, terwijl antistructuurwanorde verwacht kan worden bij verbindingen met atomen (ionen) met ongeveer dezelfde elektro-negativiteit en atoom- of ionstraal, b.v. CdSb, ZnSb, Mg₂Sn en Bi₂Te₃.

Effectief geladen puntfouten

Tot nu toe zijn thermodynamische relaties besproken tussen eigen puntfouten die effectief neutraal zijn. Een puntfout in een stof is effectief neutraal als bij toevoeging van uitsluitend deze puntfout de stof niet geladen wordt. Behalve effectief neutrale puntfouten komen in een stof ook effectief geladen puntfouten en vrije elektronen e en gaten h voor, volgens evenwichtsreacties als b.v.:



In verg. (44) en (45) is $*A$ een donor, b.v. een elektropositief metaalatoom, en $*B$ een acceptor, b.v. een elektro-negatief metalloïde.

Ook aan geladen puntfouten, b.v. $*A^+$, kan een chemische potentiaal $\mu(*A^+)$ toegekend worden. Hetzelfde geldt voor vrije ladingdragers, zodat voor de evenwichten (44) en (45) geldt:

$$\mu(*A) = \mu(*A^+) + \mu(e) \quad (46)$$

$$\text{en} \quad \mu(*B) = \mu(*B^{2-}) + 2\mu(h). \quad (47)$$

De chemische potentiaal van elektronen wordt ook wel de Fermi-energie genoemd.

Voor kleine concentraties wordt de concentratieafhankelijkheid van de chemische potentiaal weergegeven door:

$$\mu(*A^+) = \mu^0(*A^+) + RT \ln [*A^+], \quad (48)$$

$$\mu(*B^{2-}) = \mu^0(*B^{2-}) + RT \ln [*B^{2-}], \quad (49)$$

$$\mu(e) = \mu^0(e) + RT \ln n, \quad (50)$$

$$\mu(h) = \mu^0(h) + RT \ln p, \quad (51)$$

waarin n en p resp. de concentraties zijn van de elektronen en de gaten. Deze moeten klein zijn ten opzichte van de effectieve toestandsdichtheid resp. in de geleidingsband N_c en in de valentieband N_v , met (voor parabolische banden)

$$N_c = 3,5 \times 10^{19} \left(\frac{T}{300} \right)^{3/2} \left\{ \frac{m^*(e)}{m} \right\}^{3/2} \text{ cm}^{-3} \quad (52)$$

en

$$N_v = 3,5 \times 10^{19} \left(\frac{T}{300} \right)^{3/2} \left\{ \frac{m^*(h)}{m} \right\}^{3/2} \text{ cm}^{-3}, \quad (53)$$

waarin T = absolute temperatuur, m^* = effectieve massa en m = rustmassa van het vrije elektron. Dit wil dus zeggen dat verg. (50) en (51) bij kamertemperatuur geldig zijn tot ladingdragersconcentraties in de orde van 10^{19} - 10^{20} cm⁻³ als $m^*/m \geq 1$ (d.i. ongeveer 0,1 % van het totale aantal atomen). Als de temperatuur laag is en/of $m^*/m < 1$, is het toepassingsgebied van deze vergelijkingen wel zéér klein (veel kleiner dan van verg. 31, 32, 48 en 49). Ook voor grotere ladingdragersconcentraties bestaan echter exacte, doch ingewikkelder, uitdrukkingen (Fermi-Dirac-statistiek).

Als effectief geladen puntfouten in willekeurige aantallen aanwezig zijn, zal de fase een nettolading hebben. De elektrostatische wisselwerking tussen de ladingen geeft een extra bijdrage tot de energie van de orde

$$E \approx \rho^2 V^2 / R,$$

als ρ de ladingsdichtheid is, en b.v. $V = 4\pi R^3/3$ het volume van de fase (bol met straal R).

Willen de gebruikelijke thermodynamische beschouwingen geldig zijn, dan moeten de extensieve thermodynamische grootheden, zoals de energie, evenredig zijn met de hoeveelheid stof. Dit betekent dat de ladingsdichtheid ρ voor een oneindig grote fase

($V \rightarrow \infty$) nul moet zijn, met andere woorden de faze dient elektrisch neutraal te zijn.

De neutraliteitsvoorwaarde in het geval dat slechts effectief éénwaardige geladen atomaire eigen puntfouten in AB voorkomen is:

$$[*A^+] + p = [*B^-] + n, \quad \dots \quad (54)$$

als A positieve en B negatieve puntfouten vormt.

Gegeven verg. (31), (32) en (48)-(51), kan op reactievergelijkingen als $*A \rightleftharpoons *A^+ + e$ en $*B \rightleftharpoons *B^- + h$ de massawerkingswet toegepast worden, hetgeen leidt tot concentratieverbanden als:

$$\frac{[*A^+]n}{[*A]} = K_{10} \quad \dots \quad (55)$$

$$\text{en} \quad \frac{[*B^-]p}{[*B]} = K_{11} \quad \dots \quad (56)$$

Uit het evenwicht



kan worden afgeleid dat

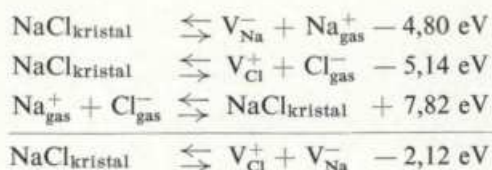
$$[*A^+][*B^-] = K_{12} \quad \dots \quad (58)$$

(vergelijk (58) met de vergelijking voor het waterevenwicht $[H^+][OH^-] = K(H_2O)$). Combinatie van verg. (33), (55), (56) en (58) geeft de bekende evenwichtsbeziehung uit de halfgeleiderfysica [5]:

$$np = K_1 \quad \dots \quad (59)$$

De evenwichtsconstanten K zijn alle weer te schrijven als $K = K^0 \exp(-\Delta H/RT)$, waarin ΔH de reactie-enthalpie is en K^0 een factor.

In sommige gevallen kan de reactie-enthalpie berekend worden. Zo werd voor ΔH van de reactie $NaCl_{\text{kristal}} \rightleftharpoons *Na^+ + *Cl^-$, met een inbouw resp. als V_{Cl}^+ en V_{Na}^- , een waarde van $2,0 \pm 0,1$ eV gevonden [6]. Uit experimenteel bepaalde grootheden vindt men met behulp van de volgende cyclus dat $\Delta H = 2,12$ eV, hetgeen dus goed overeenstemt met de berekende waarde:



De factor K^0 kan echter niet berekend worden, zodat in de praktijk de evenwichtsconstanten experimenteel bepaald moeten worden.

Uit verg. (54) en (58) volgt dat de halfgeleidende stof AB een geleider van het N -type is als $[*A^+] > [*B^-]$ en van het P -type als $[*B^-] > [*A^+]$. Dit wil niet zeggen dat de halfgeleider AB met overschot A altijd ge-

leiding van het N -type en met overschot B altijd geleiding van het P -type zal geven. Dit hangt van het inbouwtipe af. Komt b.v. het overschot B voornamelijk als opgeloste $*B_2$ -moleculen voor, dan kunnen deze donoren zijn, volgens $*B_2 \rightleftharpoons *B_2^{y+} + ye$ (y is het aantal ladingseenheden), zodat AB met overschot B dan een geleider van het N -type is. Dit zal b.v. het geval zijn als $*B_2$ is ingebouwd volgens B_A , en B meer valentie-elektronen heeft dan A, geheel overeenkomstig het feit dat arseen ingebouwd in germanium op een Ge-roosterplaats (As_{Ge}) en indium ingebouwd in cadmiumtelluride op een Cd-roosterplaats (In_{Cd}) donoren zijn. Omgekeerd geldt hetzelfde voor $*A_2$ in AB.

Het bepalen van de chemische potentiaal van eigen puntfouten en ladingdragers met behulp van de coëxisterende gasfaze

Is bij een bepaalde temperatuur en druk de vaste faze AB waarin de puntfouten $*A_k$ en $*B_l$ voorkomen in evenwicht met een gasfaze waarin de moleculen A_v en B_w voorkomen, dan geldt:

$$\mu(*A_k) = (v_k/v) \mu(A_v)_{\text{gas}} \quad \dots \quad (60)$$

en

$$\mu(*B_l) = (v_l'/w) \mu(B_w)_{\text{gas}} \quad \dots \quad (61)$$

Voor ideale gasen (dus bij niet te hoge druk) geldt:

$$\mu(A_v)_{\text{gas}} = \mu^0(A_v)_{\text{gas}} + RT \ln P(A_v) \quad \dots \quad (62)$$

en

$$\mu(B_w)_{\text{gas}} = \mu^0(B_w)_{\text{gas}} + RT \ln P(B_w), \quad \dots \quad (63)$$

waarin $P(A_v)$ en $P(B_w)$ de partiële dampdrukken van A_v en B_w voorstellen in de coëxisterende gasfaze. Verg. (31), (32), (62) en (63) gesubstitueerd in verg. (60) en (61) geven de algemene vergelijkingen:

$$[*A_k] = K_{13} \{P(A_v)\}^{v_k/v} \quad \dots \quad (64)$$

en

$$[*B_l] = K_{14} \{P(B_w)\}^{v_l'/w} \quad \dots \quad (65)$$

Combinatie met verg. als (55), (56) en (58) geeft vergelijkingen als:

$$[*B^-]p = K_{15} \{P(B_2)\}^{1/2}, \quad \dots \quad (66)$$

$$[*B^-]p = \frac{K_{16}}{P(A)}, \quad \dots \quad (67)$$

$$[*A^+]n = K_{17}P(A), \quad \dots \quad (68)$$

$$[*B^{2-}]p^2 = \frac{K_{18}}{P(A)}, \text{ enz.} \quad \dots \quad (69)$$

Uit deze vergelijkingen volgt dat de chemische potentialen en de concentraties van eigen puntfouten en

[5] Zie b.v. F. H. Stieltjes en L. J. Tummers, Philips techn. T. 17, 201, 1955.

[6] F. G. Fumi en M. P. Tosi, Disc. Faraday Soc. 23, 92, 1957.

ladingdragers in de gecondenseerde fase (b.v. kristallen) kunnen worden bepaald door het meten van de corresponderende chemische potentialen of partiële drukken in de coëxisterende gasfase. De partiële drukken kunnen zeer sterk variëren met de precieze samenstelling van de vaste fase. B.v. bij vele binaire verbindingen AB is bij gegeven temperatuur de partiële evenwichtsdruk $P(B_2)$ aan de B-kant van het existentiegebied van AB vele decades groter dan aan de A-kant, ook wanneer het existentiegebied zeer smal is (zie tabel II). Daardoor kan in principe door een ruwe

Als de evenwichtsconstanten K_{17} , K_1 en K_{12} bekend zijn, kunnen $[*A^+]$, $[*B^-]$, n en p met behulp van deze vier vergelijkingen als functie van de coëxisterende partiële dampspanning $P(A)$ berekend en grafisch uitgezet worden. Dit is nogal ingewikkeld. Vereenvoudiging is mogelijk door de grafiek in drie delen op te stellen (zie fig. 9), waardoor in goede benadering gereduceerde neutraliteitscondities gebruikt kunnen worden: gebied I met zeer lage $P(A)$ waar $[*A^+]$ en n klein zijn (zie verg. 68), zodat de gereduceerde elektro-neutraliteitsbetrekking wordt $p = [*B^-]$. Analooft geldt voor gebied III

Tabel II. Het existentiegebied van een aantal binaire verbindingen^[7]. De vijfde en zesde kolom tonen de orde van grootte van de partiële evenwichtsdrukken van O_2 , S_2 en Te_2 in de coëxisterende gasfase aan de metaalrijke en aan de metalloïderijke grens van het existentiegebied, resp. $P(B_2)^{AB(A)}$ en $P(B_2)^{AB(B)}$. De laatste kolom geeft de verhouding Q van deze drukken.

Verbinding	T (°C)	Existentiegebied (at. % van de metalloïde component)	Breedte existentiegebied (at. %)	$P(B_2)^{AB(A)}$ (torr)	$P(B_2)^{AB(B)}$ (torr)	Q
FeO	1230	51,2 - 54,0	2,8	10^{-8}	10^{-5}	10^3
Fe ₃ O ₄	1130	57,1 - 57,4	0,3	10^{-7}	10^{-1}	10^6
SnS	730	50,00 - 50,02	0,02	10^{-6}	10^2	10^8
CdTe	750	49,9999 - 50,0002	0,0003	10^{-6}	10^3	10^9
Cu ₂ S	600	33,3 - 36,5	3,2	10^{-10}	10^3	10^{13}

instelling van de samenstelling van de coëxisterende gasfase aan de vaste verbinding een zeer precieze samenstelling binnen het zeer smalle existentiegebied opgelegd worden, en daarmee zeer bepaalde fysische eigenschappen. Bij voorbeeld blijkt uit combinatie van verg. (66)-(69) en verg. (59) dat het type en de grootte van het elektrische geleidingsvermogen van een halfgeleidende verbinding op deze wijze (binnen bepaalde grenzen, nl. overeenkomende met die van het existentiegebied) gekozen kunnen worden.

Dit zal nader worden geïllustreerd met een eenvoudig voorbeeld waarin wordt aangenomen dat de enige voorkomende atomaire eigen puntfouten in halfgeleidend AB zijn $*A^+$ en $*B^-$; d.w.z. de ionisatie-energieën van $*A$ en $*B$ zijn klein verondersteld ten opzichte van kT . De relevante relaties voor dit geval zijn:

$$[*A^+]n = K_{17}P(A), \quad (68)$$

$$np = K_1, \quad (59)$$

$$[*A^+][*B^-] = K_{12}, \quad (58)$$

$$[*A^+] + p = [*B^-] + n. \quad (54)$$

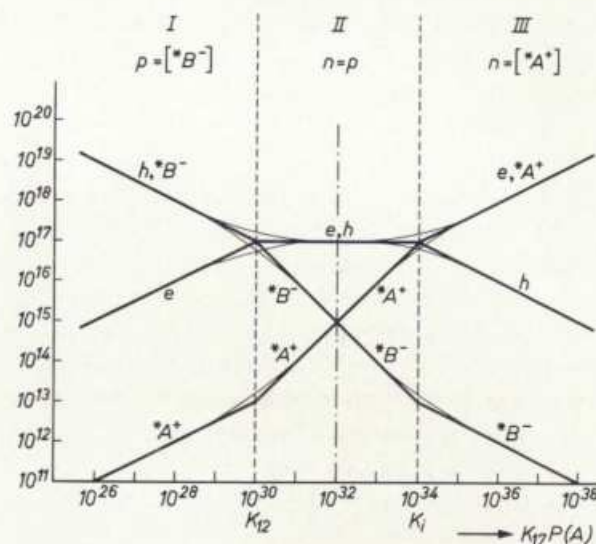


Fig. 9. Berekende concentraties (aantal per cm^3) van elektronen e , van gaten h en van een tweetal eigen puntfouten $[*A^+]$ en $[*B^-]$ als functie van de partiële druk $P(A)$ (bij constante temperatuur). De berekening is gegrond op een aantal veronderstellingen, die in de tekst zijn toegelicht. De berekening geldt binnen het — smalle — existentiegebied van een halfgeleider (de streep-puntlijn geeft de stoichiometrische samenstelling aan). Ter vereenvoudiging is aangenomen dat in gebied I de zg. gereduceerde neutraliteitsvoorwaarde geldt: $p = [*B^-]$, verder $n = p$ in gebied II, en $n = [*A^+]$ in gebied III. De dunne getrokken lijnen geven de correcties aan die aangebracht dienen te worden indien de volledige neutraliteitsvoorwaarde $[*A^+] + p = [*B^-] + n$ in rekening wordt gebracht.

Voor deze berekening zijn representatieve waarden gekozen. De berekening illustreert (zie ook fig. 10) dat voor kleine veranderingen in de concentraties der puntfouten en ladingdragers grote veranderingen in de partiële drukken geveerd worden, hetgeen een nauwkeurige beheersing der genoemde concentraties mogelijk maakt.

[7] De in de tabel opgenomen gegevens zijn ontleend aan de volgende publikaties:

voor FeO en Fe₃O₄: L. S. Darken en R. W. Gurry, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 798, 1946;
voor SnS: H. Rau, J. Phys. Chem. Solids **27**, 761, 1966;
voor CdTe: D. de Nobel, Philips Res. Repts. **14**, 361, 430, 1959;
voor Cu₂S: H. Rau, J. Phys. Chem. Solids **28**, 903, 1967.

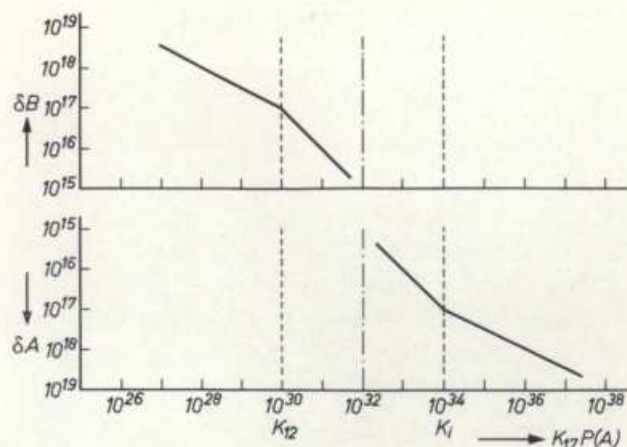


Fig. 10. Afwijkingen δA en δB van de stoichiometrie als functie van de partiële druk $P(A)$ voor een halfgeleidende verbinding AB, gekarakteriseerd door fig. 9. De afwijkingen zijn gegeven in aantal atomen per cm^3 . De figuur laat zien dat $P(A)$ met een factor 10^8 moet toenemen om AB met een overschot van 10^{18} B-atomen (10^{-2} at. % B) te veranderen in AB met een overschot van 10^{-2} at. % A.

met hoge $P(A)$: $n = [A^+]$. Voor het tussenliggende gebied II geldt óf $n = p$ óf $[A^+] = [B^-]$, al naar gelang K_1 groter dan wel kleiner dan K_{12} is. Worden voor K_1 en K_{12} de willekeurige doch representatieve waarden 10^{34} cm^{-6} en 10^{30} cm^{-6} (hetgeen wil zeggen dat de verbinding bij de exact stoichiometrische samenstelling 10^{15} eigen puntfouten A^+ en 10^{15} eigen puntfouten B^- , d.i. ongeveer $10^{-5}\%$, bevat), dan is gebied II gekarakteriseerd door $p = n$. Op de verticale as in fig. 9 zijn de concentraties uitgezet van de eigen puntfouten en van de ladingdragers, op de horizontale as $K_{17}P(A)$. De dikke lijnen geven het concentratieverloop aan, berekend met de gereduceerde neutraliteitscondities; de dunne lijnen, die de hoeken afronden, geven de correcties aan die aangebracht dienen te worden als verg. (54) volledig in rekening wordt gebracht.

De afwijking van de stoichiometrische samenstelling δA (bij overschot A) en δB (bij overschot B) wordt gegeven door: $\delta A = [A^+] - [B^-] = -\delta B$. Deze afwijking kan direct uit fig. 9 afgeleid worden en is als functie van $P(A)$ weergegeven in fig. 10. Fig. 10 illustreert het geval dat de partiële druk $P(A)$ in de met vast AB coëxisterende gasfase een factor 10^8 moet toenemen om AB met een overschot van 10^{18} B-atomen cm^{-3} , d.i. ongeveer 10^{-2} at. %, te veranderen in AB met 10^{-2} at. % overschot A. De existentiegebieden van fig. 9 en 10 worden begrensd (niet getoond in de figuren) door een lage $P(A)$ -waarde, waarbij AB ophoudt bij de gegeven temperatuur stabiel te zijn en overgaat in een B-rijkere fase, b.v. B(A), en door een hoge waarde

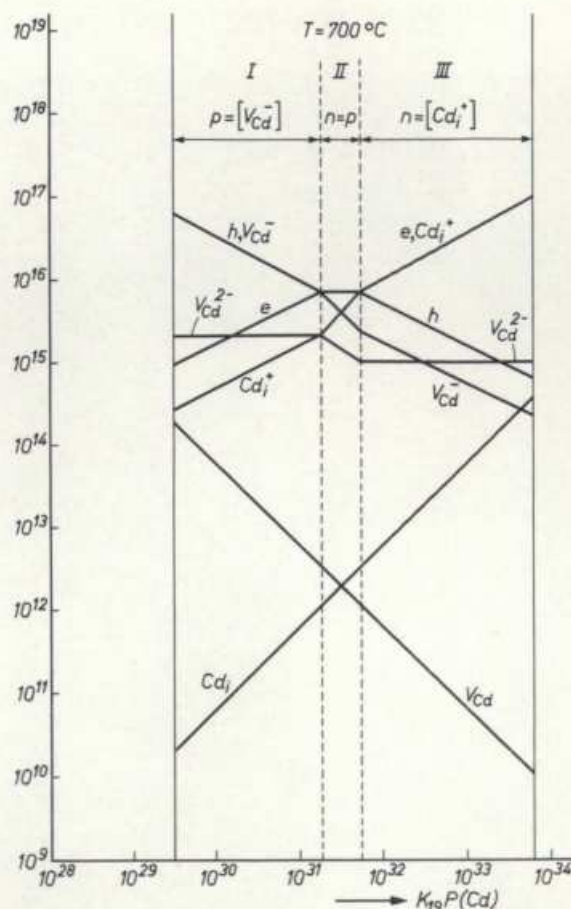


Fig. 11. Overeenkomstige figuur als fig. 9 voor de concentraties van elektronen, gaten en eigen puntfouten van CdTe bij 700°C . De verticale getrokken lijnen geven de grenzen van het existentiegebied aan. (De berekening wordt in deel III gegeven.)

waarbij AB overgaat in de belendende A-rijkere fase, b.v. A(B). In tabel II worden dergelijke grenswaarden van enkele binaire verbindingen weergegeven. Hieruit blijkt dat het quotiënt van deze grenswaarden, ook bij verbindingen met een zeer smal existentiegebied, zeer grote waarden kan hebben.

In fig. 11 zijn voor de halfgeleider CdTe de concentraties van een aantal binnen het existentiegebied voorkomende puntfouten en ladingdragers weergegeven bij 700°C als functie van de partiële dampspanning van Cd in de coëxisterende gasfase.

Samenvatting. Met behulp van de partiële dampspanningen in de coëxisterende gasfase kunnen de concentraties van puntfouten en ladingdragers binnen het existentiegebied van de vaste verbinding nauwkeurig beheerst worden. Dit wordt duidelijk gemaakt aan de hand van een eenvoudig theoretisch model van een halfgeleidende verbinding. Als praktijkvoorbeeld is het resultaat van metingen en berekeningen aan de halfgeleidende verbinding CdTe gegeven.

Het project „BOL” voor atoomkernonderzoek

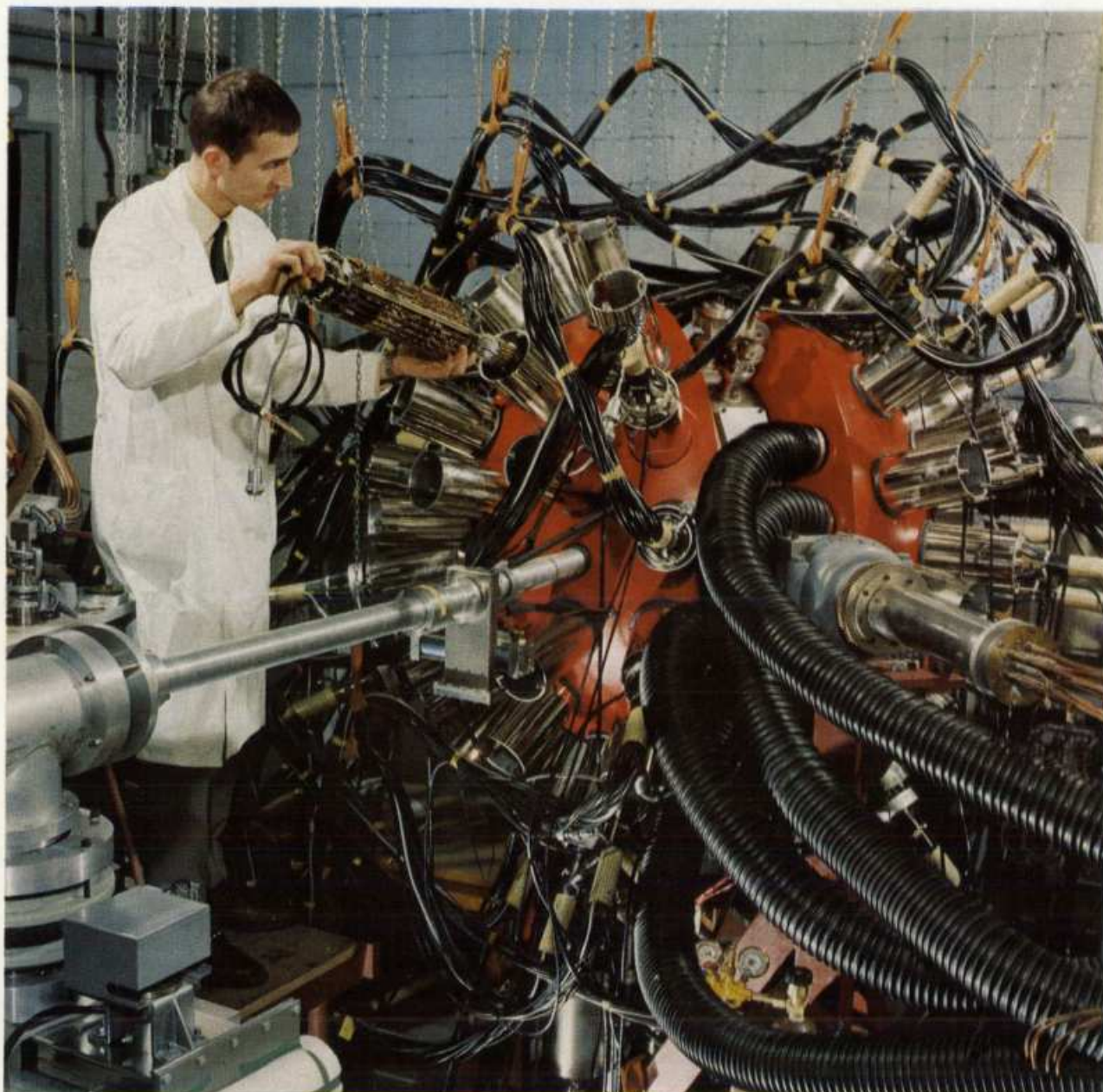


Foto Instituut voor Kernfysisch Onderzoek

Voor een zeer gedetailleerd onderzoek van de structuur van atoomkernen heeft het Instituut voor Kernfysisch Onderzoek te Amsterdam de hier afgebeelde meetopstelling gebouwd. Waterstof- of heliumkernen die in het synchrocyclotron van dit instituut zijn versneld vallen door de links zichtbare nauwe pijp op een trefplaatje van de te onderzoeken atoomsoort, dat zich in het centrum van de bolvormige kamer bevindt. Massagetal en energie van de reactieproducten, alsmede de hoek waaronder zij het trefplaatje verlaten, worden bepaald door 64 in de wand van de bol bevestigde telescoopvormige detectie-eenheden, waarvan er op de foto een op zijn plaats gebracht wordt. Tevens kan de opstelling coincidenties (gelijktijdige uitzending van meerdere reactieproducten) detecteren^[1]. Door het Philips Natuurkundig Laboratorium zijn voor deze opstelling speciale halfgeleiderdetectors in de vorm van „dambord-tellers” met 10×10 vakken ontworpen en vervaardigd^[2]. Elke

telescoop bevat thans een dergelijke en nog een andere halfgeleiderdetector (later wordt dit aantal eventueel nog uitgebreid).

Tot de meetopstelling behoort een omvangrijk systeem van elektronische schakelingen en computers voor de besturing van het meetproces en voor de verwerking van de grote hoeveelheid te verzamelen informatie. De slangen rechts op de foto dienen voor de luchtkoeling van de schakelingen.

[1] Het systeem is summier beschreven in K. Mulder, J. E. J. Oberski, R. van Dantzig en L. A. Ch. Koerts, On the BOL system, Proc. Int. Symp. on nuclear electronics, 1968, deel 2, blz. 120/1-120/7.

[2] Het principe van deze detectors is beschreven in W. K. Hofker, Halfgeleiderdetectors voor ioniserende straling, Philips techn. T. 27, 327-340, 1965/66.

Het opsporen van mineralen met neutronen

A. W. Wylie en P. L. Eisler

In de laatste jaren heeft het Philipslaboratorium te Eindhoven pionierswerk verricht in de ontwikkeling van zeer compacte en betrouwbare afgesmolten neutronenbuizen. Een interessante toepassing van deze neutronengeneratoren is het aftasten van boorgaten voor het aantonen van economisch belangrijke materialen. In het onderstaande artikel wordt een overzicht gegeven van de stand van zaken op dit gebied en er worden aan de gang zijnde experimentele onderzoeken van de auteurs beschreven.

Inleiding: Kernfysische methodes voor het aftasten van boorgaten

De grondslagen van de gammaspectrometrie

De meest gebruikte methode voor het opsporen van mineralen is het kernboren met diamantgereedschap: hierbij worden monsters (kernen) van de bij het boren doorsneden lagen naar boven gehaald en in het laboratorium onderzocht. In landen met een actieve mijnindustrie belopen de boorgaten waarmee men op deze wijze de omvang van mineraalafzettingen onderzoekt jaarlijks vele duizenden meters boorlengte. In Australië b.v. bedroeg in 1967 de totale lengte van dergelijke kernboringen meer dan 520 000 meter, in Canada in 1965 ongeveer 2 500 000 meter^[1].

Een kernboring is een aanzienlijk duurdere operatie dan het maken van een eenvoudig boorgat. Terwijl dit laatste in Australië tussen 4 en 18 (U.S.A.-)dollar per meter boorlengte kost, moet men voor een kernboring op 25 tot 65 dollar per meter rekenen, al naar gelang van de diepte, de soort gesteente en de plaats van de boring. Het maken van een normaal boorgat gaat bovendien veel sneller. Deze voordelen maken het zeer aantrekkelijk de traditionele techniek van de kernboring te vervangen door een methode waarbij een eenvoudig gat wordt geboord, met hierna volgende *aftasting* van het gat („logging”): men laat een aftastinstrument in het gat zakken, dat tijdens zijn reis gegevens verschaft over de aard van de lagen die het passeert. Het aftasten veroorzaakt natuurlijk ook extra-kosten, maar in totaal blijft de operatie toch aanzienlijk goedkoper dan een kernboring.

De beperkte diameter van een boorgat en de situatie

in de diepte van zo'n gat maken het wel zeer moeilijk de informatie over de diepe lagen te verzamelen die de mijnbouwkundige nodig heeft. De situatie in het boorgat is niet bevorderlijk voor het doen van nauwkeurige fysische metingen. De gaten staan vaak tot enkele meters beneden het oppervlak vol met water. De waterdruk neemt met de diepte toe en bedraagt bij 300 m reeds ongeveer 300 N/cm² (30 bar). Het aftastinstrument moet voldoende robuust zijn om zowel deze druk te kunnen uithouden alsook de ruwe mechanische behandeling waaraan het blootgesteld is wanneer het aan het uiteinde van een kabel ter lengte van 100 tot 1000 m of nog meer in een onafgewerkt boorgat op en neer gehesen wordt. Bovendien moet het temperaturen kunnen verdragen die aanzienlijk hoger zijn dan aan het aardoppervlak.

De aftastmethode die we in dit artikel zullen bespreken bestaat daarin dat in het boorgat een *stralingsbron* wordt neergelaten waardoor het materiaal van de wanden van het boorgat wordt aangeslagen tot het uitzenden van secundaire straling. Deze secundaire straling, die velerlei informatie bevat, wordt opgevangen door een detector die bovenop de bron is gemonteerd en tegen de directe straling daarvan is afgeschermd. Het meest geschikt om de nodige informatie te verschaffen is de zeer doordringende gammastraling die bij kernprocessen ontstaat, aangezien zachtere stralingen grotendeels door de wanden van het neergelaten meetgereedschap worden geabsorbeerd (of zelfs reeds door het water of het slijk dat dit gereedschap omgeeft) en derhalve voor een algemene analytische methode onbruikbaar zijn.

Om gammastralen van voldoende sterkte te krijgen,

Dr. A. W. Wylie en P. L. Eisler zijn medewerkers van de afdeling Mineraalchemie van de Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (P. O. Box 124, Port Melbourne, Victoria, 3207), Australië.

[1] Statistical Bulletin no. 3, Mineral Exploration, Commonwealth Bureau of Census and Statistics, Canberra, 1967.
J. W. McBean en G. H. Charlewood, Canadian Min. metall. Bull. 60, no. 657, 63, 1967.

is een intensieve bestraling van het gesteente noodzakelijk. Gelukkig beschikken we thans over compacte bronnen van snelle neutronen die gammastralen in aanzienlijke gesteentevolumina kunnen opwekken. De spectrometrie van deze gammastraling, die dus wordt opgewekt door een langs de verschillende lagen getrokken bron van snelle neutronen, vormt de grondslag voor het identificeren van de aanwezige chemische elementen. Door verschillende soorten neutronenbronnen worden verschillende kernprocessen aangeslagen, die weer aanleiding geven tot verschillende gamma-emissies (zie blz. 112). Dit verhoogt de aantrekkelijkheid van de methode, aangezien elke manier om secundaire straling te veroorzaken zijn eigen voordelen voor bepaalde elementen en voor bepaalde situaties kan hebben.

De aldus uit te voeren chemische analyse in de geofysisch gecompliceerde omgeving van een boorgat zal vaak minder kwantitatief zijn dan bij de gunstige („lineaire”) configuraties die men in het laboratorium heeft, als men hier een monster onderzoekt. Daar staat tegenover dat men informatie over een veel groter volume van het gesteente krijgt en dat bij het neerlaten van het meetinstrument in het boorgat een continu, zij het globaal, beeld van de verdeling van de elementen ontstaat. Bovendien zal het door een directe verwerking van de aftastgegevens met een computer veel gemakkelijker worden de verzamelde informatie te interpreteren en deze informatie in handige vorm op te slaan, zodat zij snel met informatie over andere boorgaten kan worden vergeleken.

Kort historisch overzicht

Kernfysische methodes zijn reeds sinds een aantal jaren in gebruik bij de olie-industrie ter aanvulling van andere methodes om olieboorgaten af te tasten. Aanvankelijk werkte men met metingen van het stralingsmengsel dat in het gesteente aanwezige natuurlijke radioactieve elementen leveren [2], en met metingen van de sterkte van verstrooide gammastraling. Beide soorten metingen dienen in hoofdzaak tot het ophelderen van de stratigrafie van sedimentaire formaties [3]. Een analyse van de energie van secundaire gammastraling, opgewekt door neutronen, (dus de eigenlijke spectrometrie) werd pas mogelijk toen geschikte detectors werden uitgevonden en leverde aanvankelijk wegens de gebrekkige apparatuur niet veel resultaat op. In de jaren 1958 tot 1963 werden met behulp van de voorlopers van de moderne impulshoogteanalysator de spectra van H, Si, S, Cl, Ca en Fe gemeten die door neutronenvangst in diverse gesteentes worden opgewekt; de neutronen werden daarbij verkregen uit een radioactieve bron [4]. Het scheidend vermogen was echter te gering om de methode algemeen te kunnen toepassen.

Toen in 1957-1960 voor impulsbedrijf geschikte neutronengeneratoren op het toneel verschenen (fig. 1) [5], werden de mogelijkheden voor het realiseren van een behoorlijk scheidend vermogen in de gammaspectrometrie aanzienlijk beter, zoals we hieronder zullen zien. Bij het onderzoek van olieboorgaten kon men hiermee de door niet-elastische verstrooiing opgewekte stralingen van C, O en Mg in de boorgaten zelf aantonen [6]. In publikaties over deze onderzoeken wordt echter, behalve ijzer, geen enkel element vermeld dat zwaarder is dan calcium (atoomnummer 20, atoomgewicht 40) — wat overigens wel te begrijpen is daar de „lichte” elementen juist het meest kenmerkend zijn voor de geologische structuren waarvoor men zich in de olie-industrie interesseert.

Voor de winning van minerale grondstoffen is de geologische situatie in het algemeen geheel anders en veel ingewikkelder. In plaats van formaties die zich bij relatief gelijkvormige samenstelling over grote diepten uitstrekken, zoals b.v. sedimentaire kalk- en zandsteenformaties, kan men hier met zeer uiteenlopende gesteentesamenstellingen te maken krijgen, speciaal in de buurt van een ertsafzetting. De ertsafzetting zelf kan zeer ingewikkeld van samenstelling zijn en een veel ingewikkelder wisselwerking met neutronen vertonen dan sedimentaire lagen. Bovendien is het aantal elementen dat geologisch en/of economisch van belang is niet alleen zeer groot, maar het neemt bovendien nog snel toe. Voor ieder speciaal geval zal derhalve gewoonlijk een gedetailleerde spectrale analyse naar een hele reeks van elementen, en meestal zwaardere, nodig zijn, zo niet voor de gehele lengte van het boorgat (of de boorgaten) dan toch voor een aanzienlijk deel ervan, en gezien het zeer gecompliceerde spectrum zal een impulshoogteanalyse met zeer veel kanalen nodig zijn. In de westerse landen heeft de mijnbouw-industrie zelf nog generlei werk van dit soort ondernomen. In de USSR daarentegen zijn, hoofdzakelijk door het werk van het Ghubkin-Instituut en het Centrale Research-Instituut voor Nucleaire Geofysica en Geochemie in Moskou, vele specialisten voor het aftasten van boorgaten met nucleaire en andere technieken opgeleid, en er zijn talrijke eenheden voor het opsporen van mineralen in het veld gebracht. Bij deze onderzoeken wordt zowel met activeringsprocessen [7][8] als met neutronenvangstprocessen [8][9][10] (zie hieronder) gewerkt.

Enige algemene aspecten

We zullen hieronder de beschikbare neutronenbronnen nader bespreken, alsmede de detectors die men voor het analyseren van de verkregen gammastraling in het boorgat neerlaat. Het lijkt ons echter nuttig eerst enige algemene opmerkingen te maken.

De in het boorgat neergelaten apparatuur moet in staat zijn de detectorimpulsen zonder vervorming over aanzienlijke afstanden over te brengen, zodat de impulsen aan het oppervlak nauwkeurig kunnen worden gesorteerd door een veelkanaals-impulshoogteanalyser. Kan men de vervorming niet klein genoeg houden, b.v. bij zeer lange kabels, dan moet men de neergelaten apparatuur zo inrichten dat zij digitale infor-

matie over de impulshoogten aan de apparatuur aan het oppervlak levert. Gebruikt men verschillende detectors in één opstelling, dan is eventueel een multiplexverbinding via de kabel gewenst. In alle gevallen is het eindresultaat de intensiteit (impulsdichtheid) in digitale vorm, als functie van het kanaalnummer, dat wil zeggen van de energie van de gammafotonen (na ijking van de analyser). De digitale vorm is bij-

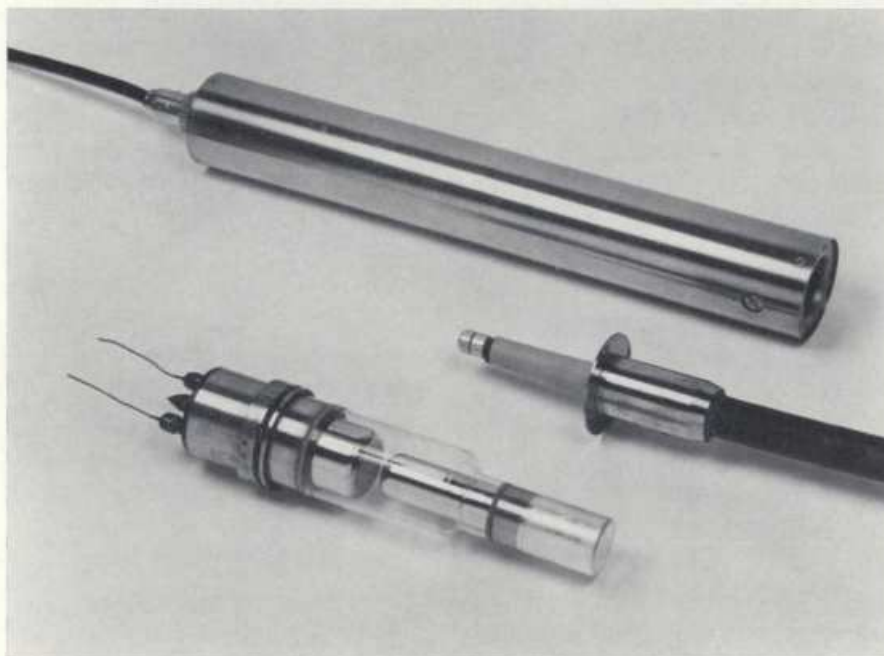


Fig. 1. Door Philips gefabriceerde afgesmolten neutronengeneratorbuis (links onder). De buis wordt afgeleverd in een metalen cilinder (zie bovenaan) met een uitwendige diameter van 7 cm. (Foto ontleend aan O. Reifenschweiler en K. Nienhuis^[1].)

- [2] H. R. Brannon en J. S. Osoba, *J. Petrol. Technol.* **8**, 30, 1956.
P. E. Baker, *J. Petrol. Technol.* **9**, 97, 1957.
N. L. Muench en J. S. Osoba, *Petrol. Trans. A.I.M.E.* **210**, 89, 1957.
A. A. Fedorov, M. M. Sokolov en A. P. Ochkur, *Atomnaya Energiya* **8**, 555, 1960.
- [3] Volledigheidshalve dient te worden vermeld dat gammaspectrometrie niet de enige nucleaire methode is waarmee men bij het aftasten van boorgaten gegevens kan verzamelen. Gebruikt men weer een bron van snelle neutronen, dan zijn er verschillende mogelijkheden om de aanwezigheid van elementen die neutronen vangen aan te tonen door meting van de concentratie van *langzame neutronen* die in het gesteente zijn opgewekt. In gunstige omstandigheden kan ook de gemiddelde levensduur van de neutronen worden gemeten. Beide methodes zijn op grote schaal toegepast voor de oplossing van speciale problemen in de olie-industrie, maar geen van beide geeft specifieke informatie over het voorkomen van elementen in het gecompliceerde milieu waarmee men gewoonlijk bij het zoeken naar mineralen te maken heeft, zodat deze methodes hier niet zullen worden besproken. Zie hierover b.v. R. L. Caldwell, W. R. Mills en W. W. Givens, *Proc. I.A.E.A. Symp. on Use of nuclear techniques in the prospecting and development of mineral resources*, Buenos Aires 1968, paper SM-112/25.
- [4] R. L. Caldwell en R. F. Sippel, *Bull. Assoc. Amer. Petrol. Geol.* **42**, 159, 1958.
J. T. Dewan, R. L. Stone en O. L. Morris, *J. Petrol. Technol.* **13**, 531, 1961.
R. L. Caldwell, W. F. Baldwin, J. E. Bargainer, J. E. Berry, G. N. Salaita en R. W. Sloan, *Geophysics* **28**, 617, 1963.
- [5] O. Reifenschweiler en A. C. van Dorsten, *Phys. Verh. (Mosbach)* **8**, 163, 1957.
O. Reifenschweiler, *Philips Res. Repts.* **16**, 401-418, 1961.
O. Reifenschweiler en K. Nienhuis, *Philips techn. T.* **23**, 341-353, 1961.
- [6] A. H. Youmans en W. Zimmerman, *5th World Petrol. Congr.*, section 10, paper 17, blz. 207, 1959.
A. H. Youmans, E. C. Hopkinson en R. M. Stewart, *Soc. Petrol. Engrs.*, 34th Fall Meeting, paper 1304G, Dallas, 1959.
J. Tittman en W. B. Nelligan, *Petrol. Trans. A.I.M.E.* **219**, 375, 1960.
- [7] I. V. Popov, *Portable neutron generators in nuclear geophysics*, Publ. 127 Gosatomizdat, Moskou 1962.
F. A. Alekseev, D. F. Bepalov, G. V. Jorbunov en D. N. Frebrodol'skii, *Proc. I.A.E.A. Symp. on Radio-isotope instruments in industry and geophysics*, Warszawa 1965, deel 2, blz. 139.
- [8] E. M. Lobanov, A. P. Novikov, G. S. Nikanorov, O. M. Romanov en A. A. Khaidarov, vertaling in *Min. Minerals Engng.* 1966, blz. 261, 303.
- [9] D. A. Koshevnikov, *Proc. I.A.E.A. Symp. on Radio-isotope instruments in industry and geophysics*, Warszawa 1965, deel 1, blz. 43.
- [10] K. I. Yakubson en K. Eife, *Proc. I.A.E.A. Symp. on Radio-isotope instruments in industry and geophysics*, Warszawa 1965, deel 2, blz. 159.
- [11] A. M. Blyumentsev, I. I. Feld'man, G. A. Nedostup en A. N. Zheltikov, *Proc. I.A.E.A. Symp. on Radio-isotope instruments in industry and geophysics*, Warszawa 1965, deel 2, blz. 187.

zonder geschikt voor het verwerken van de grote hoeveelheid informatie die bij het aftasten van het boorgat binnenkomt.

De prestaties van de spectroscopische methode hangen uiteraard af van het scheidend vermogen en van de snelheid waarmee het aangeslagen spectrum wordt geregistreerd. Terwijl bij de spectrometrie in een laboratorium de grenzen uitsluitend gesteld worden door de parameters die de responsie van de detector bepalen en door de intensiteit van de bron, hangen bij een boorgatspectrometer de prestaties van andere belangrijke factoren af. Het spectrum kan b.v. worden vervalst door secundaire straling van de detector en van zijn omhulsel, en ook door niet bedoelde nucleaire processen die zich afspelen. Door middelen die hieronder zullen worden beschreven kunnen deze twee storingsbronnen in hoofdzaak worden uitgeschakeld. Een andere factor is, dat ten gevolge van verstrooiing en andere verschijnselen niet precies het werkelijke in het gesteente opgewekte gammastralenspectrum de detector zal bereiken. Immers, de grootte van de „gamma-kern” waarvan nuttige spectroscopische informatie kan worden verkregen hangt van allerlei factoren af, o.a. van de verzwakkingscoëfficiënten voor gammastraling van verschillende energie en van de verdeling van de fluxdichtheid van neutronen van verschillende energie als functie van de tijd en van de afstand van de bron. Beide genoemde factoren hangen weer ten nauwste samen met de aard van de in het gesteente aanwezige elementen. Hierover zijn talrijke theoretische onderzoeken gedaan, waarvan Koshevnikov een uitvoerig overzicht heeft gegeven [8].

Algemeen geldige waarden kunnen dus voor de „gamma-kern” niet worden opgegeven, maar om toch een idee te geven over de hoeveelheid gesteente die tot het bruikbare gammasignaal bijdraagt, vermelden we hier experimenten die met straling van ^{24}Na (2,75 MeV) aan granietgesteente van gemiddelde samenstelling en dichtheid (2,5-2,9 g/cm³) zijn gedaan. De gammakern bleek hierbij een straal te hebben van ongeveer 28 cm, bij een diameter van 7,5 cm van het boorgat. Dit betekent dat bij gebruik van een ^{24}Na -bron nuttige gammastraling uit afstanden tot 10 cm van de wanden kan worden verkregen. Buiten de genoemde straal wordt het grootste gedeelte van de tot het signaal behorende straling verstrooid door het Compton-proces. Deze draagt dan door het daarbij optredende stapsgewijze energieverlies slechts bij tot de achtergrond van het laag-energetische gedeelte van het spectrum. Bij kleinere energie van de primaire straling zou men in hetzelfde gesteente een nog kleinere nuttige afstand van de wand vinden, bij grotere energie een grotere: voor de 7,6 MeV-straling van ijzer b.v. vindt men ongeveer 15 cm.

Neutronen- en fotonenphysica van het aftastproces

Wanneer snelle neutronen een groot gesteentevolume binnendringen, treden een aantal concurrerende processen van opwekking van gammastralen op:

- a) Niet-elastische botsingen, het proces ($n, n'\gamma$). Een kern wordt tot een van zijn hogere toestanden aangeslagen door een neutron, dat de overeenkomstige hoeveelheid energie verliest, en de kern keert snel tot zijn normale toestand terug met uitzending van de aanslagenergie als gammastraling.
- b) Neutronenvangst met straling, het proces (n, γ). Een kern wordt door neutronenvangst getransmuteerd en bij dit proces en zijn nasleep (de de-excitatie van de gevormde kern) vindt onmiddellijke uitzending van enige verschillende gammafotonen plaats.
- c) Activering. Door neutronenvangst wordt een instabiele samengestelde kern gevormd en bij de desintegratie van dit radioactieve nuclide worden verschillende gammafotonen uitgezonden. Men krijgt dan een vertraagde gamma-emissie; de intensiteit van deze straling verloopt in overeenstemming met de halfwaardetijd van het nuclide of van zijn isomere toestanden.
- d) Deeltjesreacties zoals ($n, 2n$), (n, α), (n, p), waarbij gammastralen kunnen optreden door de latere desintegratie van radioactieve reactieproducten.

De mate waarin gewenste en ongewenste bestanddelen van de omgeving van het boorgat aan deze processen deelnemen hangt ten sterkste af van de verschillende materialen. Bovendien speelt op verschillende manieren de neutronenergie een rol, met als resultaat zeer uiteenlopende spectrale, ruimtelijke en tijdsverdelingen van de opgewekte gammastraling. We willen hier enkele details van deze ingewikkelde situatie aanstippen.

- a) De werkzame doorsnede van een nuclide voor een niet-elastische botsing (de „reactiewaarschijnlijkheid”) hangt af van de aanslagenergie van zijn afzonderlijke toestanden. Elke toestand draagt gewoonlijk minder dan 0,5 barn bij, en de totale doorsnede van de metallische elementen waar het vaak om gaat is groter dan 1,5 barn. De overgangen van kernen die in mineralen voorkomen liggen het dichtst gezaaid in het energiegebied van 0,7-2,0 MeV. Bij de lichte en middelzware kernen (atoomgewicht kleiner dan 70), die de hoofdmassa van het materiaal van gesteentes en ertsafzettingen uitmaken, ligt het energieverschil tussen grondtoestand en laagste aangeslagen toestand, d.i. de drempelenergie voor aanslag door niet-elastische botsing, boven 2 MeV. Bij zuurstof, het hoofdbestanddeel van alle gesteentes, is de drempel 6,1 MeV; bij koolstof, die in steenkool en kalkgesteente voorkomt, is hij 4,43 MeV. Worden de hoog-energetische fotonen van

deze elementen opgewekt, zoals bij vele van de normaal beschikbare neutronenbronnen het geval zal zijn (zie hieronder), dan bemoeilijken deze spectrale componenten het onderscheiden van pieken in dit spectrale gebied. Zij kunnen echter bij het zoeken naar mineralen ook nuttig zijn, b.v. als indirecte aanwijzing voor de kwaliteit van dichte sulfidische ertsafzettingen of steenkoollagen.

b) Met straling gepaard gaande neutronenvangst treedt pas in noemenswaardige mate op nadat de neutronen in het gesteente of in de ertslaag vertraagd zijn tot thermische (of bijna thermische) snelheden. Deze gammastraling wordt derhalve met een zekere vertraging ten opzichte van de neutronenemissie en op grotere gemiddelde afstand van het boorgat opgewekt dan het directe („prompte”) spectrum van de niet-elastische botsingen. De meeste bij neutronenvangst geïmitteerde en voor identificatie bruikbare gammastralen hebben energieën in het gebied van 2-10 MeV, en het is een gelukkige omstandigheid dat vele van de metallische basiselementen, b.v. Ni, Fe, Cu, Ti, Mn, Cr en Pb, zich van de elementen van normale gesteentes (Si, Ca, Mg) onderscheiden doordat hun belangrijkste gammastralingen in het hoge energiegebied van 7-9 MeV liggen. De belangrijkste storing wordt hier, behalve door zuurstof, veroorzaakt door ijzer, waarvan de straling met 7,65 MeV de naburige stralingen van andere kernen in intensiteit verre overtreft en dat zowel in de meeste gesteentesoorten als in vele ertsafzettingen in vrij grote hoeveelheden voorkomt.

c) Gammastralen die bij de desintegratie van een door neutronenvangst gevormd radioactief nuclide worden uitgezonden hebben meestal energieën beneden 3 MeV. Het feit dat hun intensiteit van de tijd afhangt is een zeer nuttige eigenschap: heeft een nuclide een relatief korte halfwaardetijd (< 10 min), dan kan een identificatie van zijn karakteristieke straling door meting van de halfwaardetijd het overtuigende en soms onmisbare bewijs voor de vermoede aanwezigheid van een element leveren. Storingen bij deze metingen kunnen alleen ontstaan door reactieproducten van deeltjesreacties en door isomere toestanden die zeer korte halfwaardetijden hebben (< 1 s).

d) Ook de radioactieve nuclides ontstaande bij deeltjesreacties kunnen ter bevestiging van voorlopige identificaties nuttig zijn, hoewel geen algemene identificatiemethode hierop gebaseerd kan worden. Een voorbeeld voor het nuttige gebruik van een desbetreffende straling is lood, waarvan de werkzame doorsnede voor neutronenvangst zeer gering is; als alternatief voor de identificatie door de straling ten gevolge van niet-elastische botsingen dient zich hier in hoofdzaak aan de reactie $(n, 2n)$, waarbij isomeren $^{203}\text{Pb}^m$, $^{204}\text{Pb}^m$,

$^{205}\text{Pb}^m$ en $^{207}\text{Pb}^m$ met zeer korte halfwaardetijd ontstaan.

Uit het bovenstaande zal het duidelijk geworden zijn dat het wegens de verscheidenheid van concurrerende door neutronen opgewekte reacties wenselijk is voor iedere soort reactie een afzonderlijke spectrale analyse uit te voeren. De mogelijkheid hiertoe bestaat, doordat de processen van het afremmen van snelle neutronen door niet-elastische botsingen, de absorptie van langzame neutronen door vangst, en de desintegratie van hierbij gevormde instabiele nuclides opeenvolgende, zij het overlappende, etappes van het hele gebeuren zijn.

Het afremmen van de neutronen

De gemiddelde tijd die nodig is om snelle neutronen tot de thermische energie van 0,025 eV af te remmen is een kenmerkende parameter voor de totale chemische samenstelling van het medium. Deze tijd is in alle media vrij lang, dank zij de grote vrije weglengte en dank zij het grote aantal botsingen dat voor het verbruiken van de aanvankelijke neutronenenergie tot deze lage eindwaarde nodig is. Bij een neutron van 3 MeV b.v. bedraagt de gemiddelde vrije weglengte tot de eerste botsing in graniet (met 1,5% water) ongeveer 6,5 cm. De gemiddelde afremtijd tot 1 eV in graniet is ongeveer 45 μs , en tot 0,025 eV ongeveer 300 μs . Er is derhalve een merkbare vertraging alvorens de aan neutronenvangst te wijten gammastraling een behoorlijk hoog niveau bereiken kan. Bij deze vertraging doet de diffusie van de thermische neutronen er nog een schepje bovenop: de „gemiddelde levensduur tot de vangst” bedraagt in de meeste gesteentes ruwweg 1000 μs . In sommige ertsafzettingen echter kan deze levensduur aanzienlijk kleiner zijn; een extreem voorbeeld is haematiet, waarin hij 50 μs bedraagt.

Ook de ruimtelijke verdeling van de stralingsprocessen wordt door dit gedrag aanzienlijk beïnvloed. Beschouwen we weer het voorbeeld van neutronen van 3 MeV die een volume van granietgesteente binnendringen, dan heeft de grote gemiddelde vrije weglengte, nog ondersteund door het feit dat snelle neutronen hoofdzakelijk in voorwaartse richting worden verstrooid en door het feit dat het logaritmische energiedecrement in graniet heel klein is ($\approx 0,10$), tot gevolg dat de snelle neutronenstroom nog op afstanden tot 30 cm van de bron geenszins te verwaarlozen is ten opzichte van de stroom van thermische neutronen.

In een boorgat bevindt zich gewoonlijk tussen het aftastinstrument en het omringende gesteente een dunne mantel van water (ongeveer 2 cm). Globale berekeningen, wederom voor neutronen van 3 MeV, tonen aan dat deze watermantel geen merkbare onmiddellijke afremming van de uitgezonden neutronen veroorzaakt, hoewel de afremtijd tot 1 eV in water slechts

0,6 μ s bedraagt, en tot 0,025 eV ongeveer 4 μ s. De verklaring voor het niet afremmen is, dat de gemiddelde vrije weglengte tot de eerste botsing in water nog vrij groot is, nl. 3,5 cm.

De aanwezigheid van de watermantel in het boorgat zal natuurlijk wel de bovengenoemde gemiddelde afremtijden van 45 μ s en 300 μ s iets korter maken.

De beschreven situatie ligt ten grondslag aan twee technieken waardoor een beter spectraal scheidend vermogen kan worden bereikt. Bij de eerste van deze technieken — en wel de meest succesvolle — wordt een pulserende neutronenbron gebruikt in combinatie met een impulshoogteanalysator met bestuurd openningstijden. Het begin en de duur van de periodes waarin de analyse van de gamma-energieën plaatsvindt worden zodanig ingesteld dat deze met een geschikte vertraging op de neutronenimpulsen volgen; zodoende neemt men telkens het gammastralenspectrum van een bepaald proces van aanslag door de neutronen op. Bij de tweede, meer beperkte, techniek wordt een continue neutronenbron toegepast en maakt men gebruik van het verschil in ruimtelijke verdeling van de componenten van de flux van snelle en van langzame neutronen. Door dit verschil kan men tussen de spectrale component die aan niet-elastische botsingen en de component die aan de vangst van langzame neutronen te wijten is een intensiteitsverschil krijgen, als men de afstand tussen bron en detector geschikt kiest.

Hiermee komen we nu tot een bespreking van de neutronenbronnen, de detectors en andere delen van de gebruikte apparatuur.

De apparatuur

Neutronenbronnen

Er bestaan vele soorten neutronenbronnen, maar hier gaat het alleen om bronnen die klein genoeg zijn om ze in een aftastinstrument voor het boorgat onder te brengen (diameter 7-10 cm) en die verder gekenmerkt zijn door een lange levensduur, een grote opbrengst en een eenvoudige bediening. (Door deze eisen zijn wij in hoofdzaak aangewezen op bronnen van snelle neutronen.)

Bronnen waarbij gebruik wordt gemaakt van radioactieve nuclides leveren neutronen hetzij door een proces (α , n) of door een proces (γ , n). Een dergelijke bron is beryllium dat geactiveerd wordt door de alfastraling van plutonium (halfwaardetijd 24 000 jaar). Het spectrum van deze Pu-Be-bron ligt hoofdzakelijk in het gebied van hoge energieën, de gemiddelde neutronenenergie is 4,1 MeV (zie fig. 2); ook de door niet-elastische botsingen veroorzaakte gammaspectra van koolstof en zuurstof zullen dus in geringe mate worden aangeslagen. Men kan met Pu-Be zonder moeite een opbrengst van 10^7 neutronen/seconde verkrijgen. Het nodige schei-

dend vermogen voor directe (prompte) fotonenspectra is eventueel gemakkelijker te krijgen met een continu werkende neutronenbron met lagere neutronenenergieën, zoals borium geactiveerd door de alfastraling van polonium (halfwaardetijd 138 dagen). De gemiddelde neutronenenergie van deze bron is ongeveer 2,8 MeV (fig. 2), zodat ook de kernen van veel elementen van normale gesteentes en metaalertsen door niet-elastische botsingen met deze neutronen zullen worden aangeslagen. Aangezien de meeste van de hierdoor ontstaande gammafotonen energieën beneden 2 MeV hebben, is er geen noemenswaardige storing in het gebied van de hoge energieën te verwachten, waar vele van de belangrijkste componenten van het fotonenspectrum van de neutronenvangst liggen.

Dit soort bron kan eveneens worden gebruikt voor het onderzoek van activeringsspectra in het lage energiegebied, aangezien er vrijwel geen storingen optreden door deeltjesreacties, die door neutronen met hoge energie (> 4 MeV) worden veroorzaakt.

In de allerlaatste tijd is een nieuw soort neutronenbron bekend geworden, waarvan veel kan worden verwacht, al is deze nog niet algemeen verkrijgbaar^[11]. De neutronen worden hierbij geproduceerd door spontane kernsplijting van het californium-nuclide ^{252}Cf (halfwaardetijd 2,65 jaren). Met enkele milligrammen californium zouden opbrengsten van 10^{10} neutronen/seconde kunnen worden verkregen. Het spectrum van deze bron (eveneens in fig. 2 weergegeven) ligt weer hoofdzakelijk in het lage energiegebied.

In neutronenbuizen worden neutronen geproduceerd

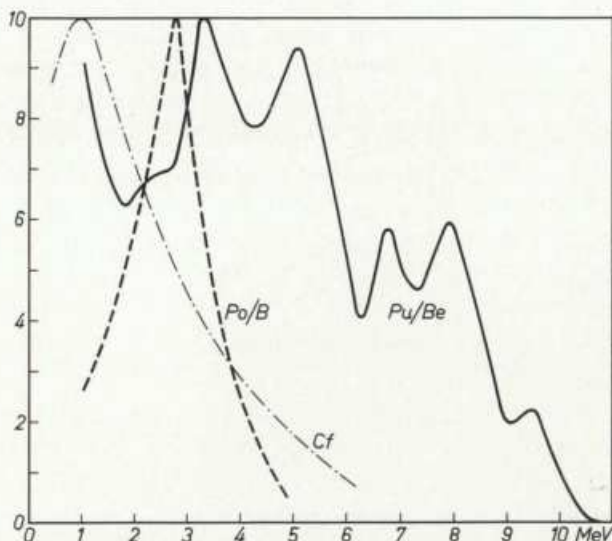


Fig. 2. Energiespectrum van neutronenbronnen waarbij radioactieve nuclides worden gebruikt. De getrokken kromme geldt voor een plutonium-beryllium-bron, de gestippelde kromme voor een polonium-borium-bron, de streep-punt-kromme voor de sinds kort bekende, veel sterkere, californium-bron met kernsplijting. De relatieve neutronenflux is uitgezet als functie van de energie van de uitgezonden neutronen.

door de reactie van versnelde geladen deeltjes met geschikte in een trefplaat aanwezige nuclides. Ten opzichte van de beschikbare bronnen bestaande uit radioactieve nuclides die volgens een proces (α, n) werken, hebben de buizen het voordeel van een grotere opbrengst en van de mogelijkheid om pulserend te werken. Bij de praktisch belangrijkste buizen wordt een tritium-trefplaat gebruikt, die met deuteriumionen wordt gebombardeerd. De optredende reactie is $^3\text{H} (d, n) ^4\text{He} + 17,6 \text{ MeV}$, waarbij neutronen van 14 MeV ontstaan. Van alle reacties met geladen deeltjes die mogelijk zijn bij de relatief lage versnellingsspanningen waarmee men in een instrument in een boorgat kan werken (ongeveer 100 keV) heeft de genoemde reactie verreweg de grootste reactiewaarschijnlijkheid. Onder de thans in de handel verkrijgbare afgesmolten buizen die neutronen van 14 MeV produceren zijn slechts twee buistypes (beide op de markt gebracht door Philips) voor de aftasting van boorgaten geschikt. Voor beide buizen is bij continue werking de opbrengst beperkt tot een maximum van ongeveer 10^8 neutronen/seconde. Voor beide types is de te verwachten levensduur meer dan 1000 uur, en beide kunnen pulserend werken, waarbij neutronenimpulsen met een duur van 3 μs tot 3 ms of langer kunnen worden geproduceerd. Hierbij is een veel grotere opbrengst verkrijgbaar dan bij continue werking. Bij het eerste buistype, dat reeds in fig. 1 werd afgebeeld^[11], is de bereikbare opbrengst gedurende de impuls 10^9 neutronen/seconde, bij een werkfractie van 10%. Bij het tweede buistype^[12], waarin een verbeterde ionenbron is toegepast, zijn gedurende de impuls opbrengsten van 3×10^{11} neutronen/seconde bereikbaar, bij dezelfde gemiddelde opbrengst en derhalve met een evenredig kleinere werkfractie.

Er zijn ook afgesmolten buizen verkrijgbaar waarin de reactie $^3\text{H} (d, n) ^3\text{He}$ wordt gebruikt en die neutronen van 2,8 MeV leveren. Hoewel de kleinere neutronen-energie een voordeel is, zijn de opbrengsten van de thans verkrijgbare buizen van dit type, bij vergelijkbare versnellingsspanningen, voor boorgatonderzoeken te laag, zeker als men pulserend wil werken: hun opbrengst is ongeveer $100 \times$ kleiner dan die van de deuterium-tritiumbuizen.

Detectors voor gammastraling

Wij hebben tot nu toe alleen ervaringen opgedaan met de bekende NaI(Tl)-scintillatiedetector gecombineerd met een fotomultiplicator^[13]. Deze instrumenten hebben bij onderzoeken aan olieboorgaten voldoende bewezen bestand te zijn tegen een ruwe behandeling.

Voor gammaspectrometrie in het hoge energiegebied heeft de halfgeleiderdetector Ge(Li) duidelijke voordelen ten opzichte van de scintillatiedetectors^[14], vooral door zijn energetisch scheidend vermogen, dat

op zijn minst 10 tot $20 \times$ beter is. Dit voordeel weegt ruimschoots op tegen het lagere detectierendement, dat te wijten is aan het kleinere gevoelige volume dat men kan realiseren. Aan een onmiddellijke verdere ontwikkeling voor toepassing bij het aftasten van boorgaten staat echter de geringe mechanische sterkte van de Ge(Li)-detectors in de weg, alsook het feit dat koeling tot de temperatuur van vloeibare stikstof nodig is.

De NaI(Tl)-scintillator heeft bij grote fotonenenergieën een behoorlijk intrinsiek rendement, d.w.z. van de opvallende fotonen wordt een groot percentage geabsorbeerd door vrijmaking van K-elektronen. Elk van deze absorptieprocessen in de scintillator produceert door verdere ionisatieprocessen, hetzij direct, hetzij via een fluorescentiefoton, een impulsamplitude van de fotomultiplicator die in principe evenredig is met de energie van het opvallende foton (foto-piek). Bij een zekere fractie van deze lawineprocessen echter zal het fluorescentiefoton uit het kristal ontsnappen, zodat een impulsamplitude verkregen wordt die een bepaald bedrag kleiner is, en de piek in het spectrum die door deze impulsen ontstaat (de escape-piek) zal klaarblijkelijk sterker zijn naarmate meer fotonen kunnen ontsnappen, d.w.z. naarmate het kristal kleiner is^[15]. Door de situatie in het boorgat wordt helaas de maximaal mogelijke diameter van het scintillatorkristal beperkt tot ongeveer 5 cm en in dit geval is de fotopiek die in een NaI(Tl)-kristal wordt verkregen relatief zwak. Bij een zelfde configuratie van het kristal heeft CsI(Na) een hoger fotopiek-rendement dan NaI(Tl) (bij 2,5 MeV is deze piek 30% groter), en het relatieve verschil neemt met de fotonenenergie nog toe; tegenover dit voordeel staat echter een enigszins geringer scheidend vermogen.

Het gebruik van NaI- en CsI-kristallen brengt nog andere problemen met zich mee. Een hiervan is de grote temperatuurgevoeligheid van fotomultiplicatorbuizen, die hinderlijk kan zijn wegens de aanzienlijke temperatuurwisselingen waarmee men soms bij het aftasten van een boorgat moet rekenen^[16]. De moeilijk-

[11] W. C. Reinig, Nucl. Appl. 5, 24, 1968 (no. 1).

[12] C. W. Elenga en O. Reifschweiler, Proc. I.A.E.A. Symp. on Pulsed neutron research, Karlsruhe 1965, deel 2, blz. 609-622.

[13] Over deze detectors, zie b.v. The scintillation spectroscopy of gamma radiation, red. S. M. Shafroth, uitg. Gordon & Breach, New York 1967, deel I, hoofdstukken 1 en 7.

[14] Zie b.v. W. K. Hofker, Halfgeleiderdetectors voor ioniserende straling, Philips techn. T. 27, 327-340, 1965/66.

[15] Een beschrijving van detectieprocessen in een scintillator kan men vinden in Philips techn. T. 18, 272, 1956, en 20, 209-220, 1958.

[16] In Australië, waar de geothermische gradiënt in vergelijking met andere delen van de wereld niet zeer hoog is, bedraagt deze ongeveer 6°C per 300 m, b.v. in Broken Hill en in Cobarr, N.S.W., en in Mt. Isa, Queensland. Op sommige plaatsen is hij nog kleiner, maar voor Rosebery, Tasmanië, wordt een waarde van $8,7^\circ\text{C}$ per 300 m opgegeven. Zie Handbook of physical constants, memoir 97, Geological Society of America, red. S. P. Clark jr., New York 1966.

heid is niet onoverkomelijk, maar voor grote temperatuurwisselingen zal eventueel een stabilisatie van de versterkingsfactor in een breder gebied nodig zijn dan bij de thans normaal in de handel verkrijgbare apparatuur mogelijk is. Een verdere moeilijkheid is de vereiste afscherming tussen de detector en de neutronenbron. Dit is een belangrijk probleem, dat we nu iets uitvoeriger zullen bespreken.

Afscherming van de detector

Bij gebruik van een bron van snelle neutronen heeft men twee soorten afscherming voor de detector nodig. De eerste bestaat uit een cilindrisch scherm van metaal tegen de directe stralingsbundel van de bron. Dit scherm moet uit verschillende onderdelen worden samengesteld, aangezien er geen enkel element bestaat dat de eigenschappen van voldoende effectieve absorptie van zowel neutronen als gammastralen die van de bron uitgaan in zich verenigt. In de nabijheid van de bron plaatst men schermen b.v. van koper of van een wolframrijke legering, waardoor de snelle neutronen sterk worden verzwakt en de langzame neutronen voor een goed deel worden gevangen. Als scherm tegen de gammastralen plaatst men het liefst een scherm van lood vlakbij de detector, daar dit materiaal als uitstekende fotonenverzwakker werkt terwijl het voor neutronenvangst slechts een geringe werkzame doorsnede heeft.

Rond de detector moet ook nog een scherm worden geplaatst tegen de neutronen die uit de omgeving van het boorgat terug worden verstrooid. De beste materialen hiervoor zijn ^{10}B en ^6Li , die een grote werkzame doorsnede voor neutronenvangst door de reactie (n, α) hebben: bij ^{10}B is deze doorsnede $\sigma = 3837$ barn en bij ^6Li is hij $\sigma = 950$ barn. Voor sommige toepassingen van de gammaspectrometrie in het lage en gemiddelde energiegebied kan het echter een nadeel van ^{10}B zijn dat bij de hier optredende reactie $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ fotonen van 477 keV worden geëmitteerd, die afkomstig zijn van de aangeslagen toestand van het reactieproduct ^7Li . Deze emissie kan ook metingen bij hoge fotonenenergieën storen, aangezien de detector en de analysator na iedere impuls, onafhankelijk van zijn hoogte (d.w.z. van de energie van het verantwoordelijke foton), een zekere dode tijd vertonen, zodat bij overstroming van de detector met ongewenste impulsen van lage energie ook de responsie van het systeem voor impulsen van hoge energie wordt beïnvloed.

Verwerking van de gegevens

De operatie van het aftasten van een boorgat kan men in twee etappes uitvoeren. De eerste zou dan bestaan dat men het meetinstrument met vrij grote snelheid (tot 250 m per uur) in het boorgat laat afdalen

en daarbij een continue aftasting uitvoert: tijdens de afdaling registreert men achtereenvolgens een groot aantal door neutronenvangst veroorzaakte stralingspectra, waarbij ieder spectrum een klein stuk (15-30 m) van de gehele boorgat lengte vertegenwoordigt. De uitwerking van de spectra inbegrepen, behoeft men op deze wijze niet meer dan een enkele dag uit te trekken om zelfs voor de diepste boorgaten reeds voorlopige informatie te krijgen over de aanwezigheid van zones die mineralen bevatten. Als tweede etappe van de operatie onderwerpt men dan de betrekkelijk korte stukken van het boorgat waarop door het eerste globale overzicht de aandacht gevestigd is aan een nader spectro-metrisch onderzoek, waarbij zowel de stralingsspectra bij neutronenvangst als die bij niet-elastische verstrooiing en bij activering worden opgenomen.

Om bij de uitwerking van de gegevens, verzameld bij de eerste globale aftasting, de gewenste informatie te verkrijgen, moet de statistische precisie van de metingen voldoende zijn om variaties in de spectra die beantwoorden aan significante chemische verschillen in het materiaal nog te doen uitkomen. Een eenvoudig en gevoelig criterium, dat heel geschikt is voor de verwerking van de te verwachten snelle stroom van gegevens, levert de „kanalenverhouding”. Dit criterium berust daarop dat de verhouding van de getelde impulsen in twee willekeurig gekozen groepen van opeenvolgende kanalen van de impulshoogteanalysator alleen bij sterk op elkaar gelijkende spectra dezelfde waarde heeft. Gebruikt men snelle uitgangsschakelingen die de onderzoeker rechtstreeks die informatie verschaffen die voor de berekening van kanalenverhoudingen nodig is, dan doet het onvermijdelijke verlies van ingangssignalen door de digitale indicatie aan de uitgang van de analysator slechts weinig kwaad.

Onze ervaringen met samengestelde gammaspectra wijzen erop dat voor een kwalitatieve analyse gewerkt zou moeten worden met een soort correlatietechniek, ongeveer zoals die gebruikt door Yule^[17]. Voor een kwantitatieve analyse zal men waarschijnlijk een voorafgaande ijking moeten combineren met geprogrammeerde procedures voor de aanpassing van curves, waarbij zowel voor de pieken van het gammaspectrum (die een Gauss-kromme als intensiteitsverdeling hebben) als voor de achtergrond met een niet-lineaire methode van de kleinste kwadraten zal moeten worden gewerkt. Dat men het probleem met dergelijke verfijnde hulpmiddelen te lijf zal moeten gaan, heeft verschillende oorzaken: het spectrum dat een scintillatordetector levert (speciaal wanneer het een spectrum van neutronenvangst of van niet-elastische botsingen betreft) bestaat uit lijnen die elkaar vaak ten dele overlappen; deze lijnen zijn vaak niet veel sterker dan de achtergrond; en de achtergrond kan niet gemakkelijk door

een eenvoudige analytische functie worden voorgesteld. Om de oplossing van het probleem in dit stadium tot een goed eind te brengen, moet men van te voren over de volgende informatie beschikken: a) de vermoedelijke chemische samenstelling van de gesteentes die men zal tegenkomen en de ertsen die men hoopt te vinden — wat men meestal uit de geologische bevindingen kan afleiden; en b) de relatieve intensiteiten van fotopieken en escapepieken als functie van de energie. Laatstgenoemde informatie, verkregen uit waarschijnlijkheidsberekeningen, is in de literatuur te vinden [18]. (De genoemde berekeningen zijn meestal gebaseerd op de Monte Carlo-methode, die weliswaar eigenlijk niet op een cilindrische configuratie mag worden toegepast, maar die voor ons doel voldoende nauwkeurige resultaten levert.)

Experimentele onderzoeken

In de afdelingslaboratoria van de Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation te Port Melbourne zijn verschillende opstellingen gebouwd waarmee de werkelijke situatie in boorgaten wordt nabootst. Men heeft hiervoor twee soorten opstellingen nodig.

Voor de geringe concentraties van metaalertsen die enigszins gelijkmatig in vulkanisch of metamorf gesteente verdeeld zijn krijgt men een goede nabootsing als men oplossingen van metaal of van een metaalhoudend materiaal in geschikte concentratie mengt met een mengsel van cement en zand of een met cement en zand aangemaakte massa, die in een geschikte vorm rond een centrale buis kan worden gegoten. Men kan op deze wijze omvangrijke gietstukken maken, maar hiermee is het enigszins lastig werken en bovendien beschikt men dan voor de experimenten niet over voldoende flexibiliteit. Gemakkelijker is het om met grote blokken te werken, waaruit men bouwsels van elke grootte en vorm kan samenstellen (fig. 3 en 4). De samenstelling van de gietstukken of de blokken kan men binnen wijde grenzen variëren, alleen is het uiteindelijke watergehalte iets hoger dan in normaal gesteente. Dit zou grote verschil-

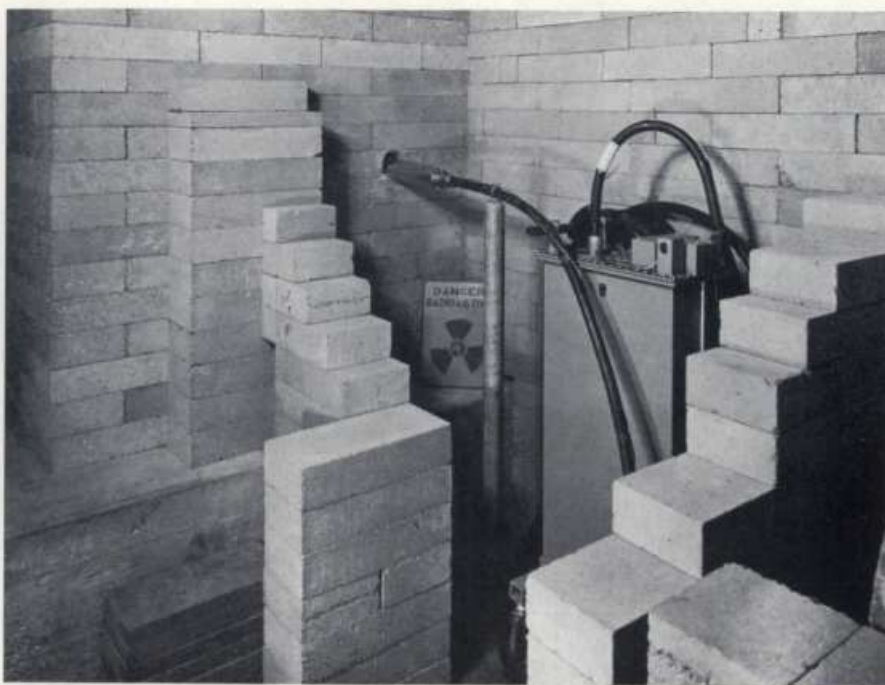


Fig. 3. Gedeelte van een experimentele opstelling voor nabootsing van een boorgat. Het gesteente rondom het gat wordt nagebootst door blokken van geschikte samenstelling. Men ziet de neutronenbuis, die in het gat wordt gebracht. Rechts daarvan de hoogspanningsgenerator, waarmee de buis door een kabel is verbonden.

len kunnen veroorzaken, aangezien waterstof van alle elementen het meest effectief is om neutronen, vooral bij geringe aanvankelijke energie, tot thermische snelheden af te remmen. In de werkelijke situaties echter is ook altijd water in open poriën en spleten aanwezig, wat ongeveer equivalent is aan het genoemde gebrek van de laboratoriummodellen.

De omvang van de opstelling moet men iedere keer aanpassen aan de gebruikte neutronenbron en het na te bootsen gesteente, zodanig dat geen merkbare vervalsing van het gammaspectrum kan optreden en tevens dat personen in de omgeving geen gevaar lopen door uittredende straling. Het binnenste gedeelte van het massieve bouwsel zorgt dan voor de afremming en verstrooiing van neutronen overeenkomstig de eigenschappen van het na te bootsen gesteente, terwijl het buitenste gedeelte fungeert als stralingsscherm.

De aanwezigheid van water in het boorgat kan men heel goed nabootsen door de buis die het boorgat voorstelt van polytheen of polypropyleen te maken; ook de bron omgeeft men dan met dergelijke materialen.

Om de hogere metaalconcentraties na te bootsen die in een mineraalader voorkomen, kan men niet met oplossingen werken; een zo groot mogelijke concentratie van de elementen krijgen we door een grote polytheenbus, die een axiale buis bevat (zie fig. 4),

[17] H. P. Yule, *Anal. Chem.* **38**, 103, 1966.

H. P. Yule, *Nucl. Instr. Meth.* **54**, 61, 1967.

[18] W. F. Miller en W. J. Snow, U.S.A. E.C. Report ANL-6318, 1961.



Fig. 4. In het laboratorium te Port Melbourne gemaakte experimentele opstellingen voor het nabootsen van boorgaten. Links een 6 m lange horizontale opstelling met secties die afzonderlijk kunnen worden vervangen en waarmee mineraalrijke zones ter lengte van 50 cm en op afstanden van 1 m kunnen worden nagebootst. Rechts een opstelling waarbij een neutronenbron met een radioactief nuclide in een stapel blokken van geschikte vorm en grootte kan worden geïntroduceerd, of in een vat dat met fijn materiaal wordt gevuld.

met een fijngestampt ertsconcentraat te vullen. In sommige gevallen kan het bezwaarlijk zijn dat hierbij een zekere porositeit ontstaat. Dit vermijdt men als men met monsters van de na te bootsen mineraalader zelf werkt. In het algemeen echter zal het te moeilijk zijn zich voldoende grote stukken hiervan te verschaffen. Men moet er dan genoeg mee nemen, de met het fijngestampte materiaal verkregen experimentele gegevens door geschikte correcties om te rekenen in wat men zou kunnen verwachten bij massief gesteente.

Samenvatting. Voor het zoeken naar mineralen wordt vanouds de vrij kostbare methode van de kernboring toegepast. Thans biedt hiervoor het aftasten van boorgaten met kernfysische methodes een veelbelovend alternatief. Bij de in dit artikel besproken methode laat men een bron van snelle neutronen in het boorgat zakken, waardoor het materiaal van de wanden van het boorgat tot het uitzenden van gammastraling wordt aangeslagen. Deze straling wordt gedetecteerd door een scintillatorkristal met fotomultiplicatorbuis, die boven op de neutronenbron zijn gemonteerd en afgeschermd tegen de directe straling van de bron. Uit de detectorimpulsen, die via een kabel naar het oppervlak worden overgebracht, wordt tijdens het neerlaten het energiespectrum van de straling met behulp van een veelkanaals-impulshoogteanalysator afgeleid en geregistreerd. De spectrometrie in de beperkte cilindrische ruimte van het boorgat, onder de daar heersende ongunstige omstandigheden, stelt speciale

Om niet telkens afzonderlijke situaties te moeten nabootsen, zou een algemeen model van een boorgat gewenst zijn. Enig voorbereidend werk voor het bouwen van een dergelijk model, waarbij een heterogene verdeling van staafvormig materiaal gerealiseerd moet worden zodat speciaal interesserende secties ontstaan, is in dit laboratorium gedaan (fig. 4). Hiermee zal misschien gemakkelijker kunnen worden nagegaan aan welke voorwaarden moet worden voldaan om een bruikbaar gammaspectrum te krijgen.

problemen. Deze worden hier uiteengezet, de bijdragen tot het totale gammaspectrum van de verschillende processen van verstrooiing, neutronenvangst en activering worden besproken, en de beschikbare neutronenbronnen en detectors passeren de revue. De afremming die de neutronen in het gesteente ondergaan vereenvoudigt de analyse van het spectrum, aangezien de verschillende spectrale componenten die de genoemde processen leveren in de tijd kunnen worden gescheiden, mits men een pulserende neutronenbron gebruikt. Voor dit doel zijn twee types van afgesmolten neutronengeneratorbuizen geschikt, die beide door Philips op de markt worden gebracht. Het probleem hoe uit de gedetecteerde stralingen de gewenste informatie kan worden verkregen wordt enigszins in detail beschouwd en ten slotte worden enige experimentele hulpmiddelen beschreven waarmee dit probleem door nabootsing van mogelijke situaties in boorgaten kan worden onderzocht.

Recente wetenschappelijke publikaties

Deze publikaties zijn afkomstig van medewerkers van laboratoria en fabrieken, behorende tot of samenwerkende met ondernemingen van het Philipsconcern, in het bijzonder van medewerkers van de navolgende research-laboratoria:

Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven	<i>E</i>
Mullard Research Laboratories, Redhill (Surrey), Engeland	<i>M</i>
Laboratoires d'Electronique et de Physique Appliquée, Limeil-Brévannes (Val-de-Marne), Frankrijk	<i>L</i>
Philips Zentrallaboratorium GmbH, Laboratorium Aken, Weisshausstrasse, 51 Aachen, Duitsland	<i>A</i>
Philips Zentrallaboratorium GmbH, Laboratorium Hamburg, Vogt-Kölln-Strasse 30, 2 Hamburg-Stellingen, Duitsland	<i>H</i>
MBLE Laboratoire de Recherches, 2 avenue Van Becelaere, Brussel 17 (Boitsfort), België.	<i>B</i>

Van de meeste dezer publikaties zullen binnenkort overdrukken beschikbaar zijn. Men kan deze aanvragen bij het betrokken laboratorium (zie de codeletter) of bij de Administratie van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

- C. S. Aitchison, C. D. Corbey & B. H. Newton:** Self-pumped Gunn-effect parametric amplifier. *Electronics Letters* **5**, 36-37, 1969 (No. 2). *M*
- G. Arlt & W. Hermann:** Internal friction by electron hole pair recombination in tellurium. *Solid State Comm.* **7**, 75-77, 1969 (No. 1). *A*
- J. Basterfield:** Domain structure and the influence of growth defects in single crystals of yttrium iron garnet. *J. appl. Phys.* **39**, 5521-5526, 1968 (No. 12). *M*
- G. Blasse & A. Bril:** Phosphors based on lanthanide oxysulphates (Ln_2SO_8). *Philips Res. Repts.* **23**, 461-468, 1968 (No. 6). *E*
- R. Bleekrode:** Absorption spectroscopy of Fe(I) in low-pressure oxyacetylene flames. *Appl. Spectroscopy* **22**, 536-539, 1968 (No. 5, Part 1). *E*
- R.-D. Böhnke & H. Zimmer:** Technologie bei der Herstellung von supraleitenden Bleiresonatoren. *J. less-common Met.* **17**, 235-241, 1969 (No. 2). *H*
- G. A. Bootsma & F. Meyer:** Ellipsometric investigation of physisorption at low temperatures. *Surface Sci.* **13**, 110-118, 1969 (No. 1). *E*
- G. A. Bootsma & F. Meyer:** Ellipsometry in the submonolayer region. *Surface Sci.* **14**, 52-76, 1969 (No. 1). *E*
- K. Bulthuis & R. Tree:** Annealing behaviour of p-type layers formed by ion implantation of gallium in silicon. *Physics Letters* **28A**, 558-560, 1969 (No. 8). *M*
- F. M. A. Carpay:** Vanadium chalcogenides and the nickel-arsenide structure. Thesis, Utrecht 1968. *E*
- H. B. G. Casimir:** On Maxwell's equations and the theory of optical rotation. *Jubilee Book Prof. Kastler*, 1968, p. 185-190. *E*
- L. Crousel & J. Neirynek:** Approximation of the ideal filter by truncated expansions in Chebyshev polynomials. *Proc. int. Symp. on network theory*, Belgrade 1968, p. 320-329. *B*
- N. Dorrepaal & J. A. W. van Laar** (Philips Radio, Gramophone and Television Division, Eindhoven): Cold-check and physical properties of polyester lacquer coatings. *IXth Fatipecc Congress*, Brussels 1968, sec. 2, p. 116-124.
- G. Engelsma:** The influence of light of different spectral regions on the synthesis of phenolic compounds in gherkin seedlings, in relation to photomorphogenesis, V. The temperature dependence. *Acta bot. neerl.* **17**, 499-505, 1968 (No. 6). *E*
- N. V. Franssen:** Sur l'amplification des champs acoustiques. *Acustica* **20**, 315-323, 1968 (No. 6). *E*
- A. A. van der Giessen:** Chemical and physical properties of iron(III)-oxide hydrate. Thesis, Eindhoven 1968. *E*
- A. H. Gomes de Mesquita:** Polytypism in silicon carbide. *J. Crystal Growth* **3/4**, 747-750, 1968. *E*
- D. Gossel:** Der steuerbare Gyrator — ein Element zur Synthese nichtlinearer Systeme. *Nachrichtentechn. Z.* **21**, 778-789, 1968 (No. 12). *H*
- K. H. Härdtl & H. Rau:** PbO vapour pressure in the $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ system. *Solid State Comm.* **7**, 41-45, 1969 (No. 1). *A*

- F. W. Harrison & G. K. Lang:** Attempts to prepare $\text{LiF} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.
J. Phys. Soc. Japan **25**, 1609-1610, 1968 (No. 6). *M*
- E. E. Havinga:** Band structure and superconductivity of non-transition metals.
Proc. 11th int. Conf. on low temperature physics, St. Andrews 1968, Vol. 2, p. 756-759. *E*
- E. E. Himmelbauer** (Philips Electronic Components and Materials Division, Eindhoven): Design considerations for a wide-band oscilloscope tube with scan magnification.
Thesis, Groningen 1968.
- E. P. Honig, J. H. Th. Hengst & P. Hirsch-Ayalon** (Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israel): Observations on the development and structure of a precipitate-membrane.
Berichte Bunsenges. phys. Chemie **72**, 1231-1242, 1968 (No. 9/10). *E*
- K. Hoselitz:** The crystals we need.
J. Crystal Growth **3/4**, 5-12, 1968. *M*
- K. Hoselitz:** Educating physicists for work in industry.
Nature **220**, 1280-1282, 1968 (No. 5174). *M*
- B. B. van Iperen:** Impedance relations in a diode waveguide mount.
IEEE Trans. MTT-16, 961-963, 1968 (No. 11). *E*
- T. J. van Kessel:** An integrated operational amplifier with novel HF behavior.
IEEE J. Solid-State Circuits **SC-3**, 348-352, 1968 (No. 4). *E*
- F. M. Klaassen & J. Prins:** Noise of VHF and UHF MOS tetrodes.
Philips Res. Repts. **23**, 478-484, 1968 (No. 6). *E*
- W. Lems, P. J. Rijnierse, P. F. Bongers & U. Enz:** Photomagnetic effect in a chalcogenide spinel.
Phys. Rev. Letters **21**, 1643-1645, 1968 (No. 24). *E*
- J. Monin** (Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris), **J. Houdard & G.-A. Boutry:** Un nouvel ellipsomètre photoélectrique.
C. R. Acad. Sci. Paris **267B**, 1078-1080, 1968 (No. 20). *L*
- J. M. Noothoven van Goor & H. Zijlstra:** Structural and magnetic properties of a Bi-MnBi composite.
J. appl. Phys. **39**, 5471-5474, 1968 (No. 12). *E*
- H. Rau & A. Rabenau:** Hydrothermal growth of some elements.
J. Crystal Growth **3/4**, 417-421, 1968. *A*
- J.-J. Robillard:** Sur l'utilisation de la photodésorption de l'oxyde de zinc pour le couplage des sels de diazonium dans les procédés de reproduction diazo.
C. R. Acad. Sci. Paris **267C**, 1279-1282, 1968 (No. 20). *L*
- C. J. M. Rooymans & W. F. Th. Langenhoff:** Hydrothermal growth of single crystals and phase width of tetragonal lead monoxide.
J. Crystal Growth **3/4**, 411-416, 1968. *E*
- G. M. Schaeffer & M. H. van Maaren:** Critical field and specific heat measurements on spinel-type superconductors.
Proc. 11th int. Conf. on low temperature physics, St. Andrews 1968, Vol. 2, p. 1033-1036. *E*
- J. F. Schouten** (Institute for Perception Research, Eindhoven): Weergave en presentatie in rekenen en regelen, 1. Wat verlangt de mens van weergave, presentatie en hanteerbaarheid?
Ingenieur **81**, O 1-3, 1969 (No. 1).
- M. J. Sparnaay:** The donor and acceptor character of surface states on germanium as affected by the adsorption of carbon monoxide.
Surface Sci. **13**, 99-109, 1969 (No. 1). *E*
- M. J. Sparnaay:** The free energy of double layer systems, with an emphasis on semiconductor surfaces and on a membrane system.
Surface Sci. **13**, 222-237, 1969 (No. 1). *E*
- W. Tolksdorf:** Growth of yttrium iron garnet single crystals.
J. Crystal Growth **3/4**, 463-466, 1968. *H*
- C. G. Venis:** Eenvoudige methoden om zelf kleine aantallen artikelen van rubber te maken uit ge vulcaniseerde latex.
Polytechn. T. Werktuigbouw **24**, 17-27, 1969 (No. 1). *E*
- J. O. Voorman:** RC one-ports.
Philips Res. Repts. **23**, 485-515, 1968 (No. 6). *E*
- W. L. Wanmaker, A. H. Hoekstra, J. L. Ouweltjes & J. G. Verriet** (Philips Lighting Division, Eindhoven): Some experiments concerning the solubility of Sb^{3+} in calcium chlorapatite.
Philips Res. Repts. **23**, 469-477, 1968 (No. 6).
- C. H. Weijzenfeld:** The Hall effect in type II superconductors.
Proc. 11th int. Conf. on low temperature physics, St. Andrews 1968, Vol. 2, p. 947-950. *E*
- H. J. de Wit:** Some numerical calculations on Holstein's small-polaron theory.
Philips Res. Repts. **23**, 449-460, 1968 (No. 6). *E*
- W. J. Witteman:** High-power single-mode CO_2 laser.
IEEE J. Quantum Electronics **QE-4**, 786-788, 1968 (No. 11). *E*
- P. Zalm:** Thermionic cathodes.
Adv. in Electronics and Electron Phys. **25**, 211-275, 1968. *E*